



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV AUTOMOBILNÍHO A DOPRAVNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF AUTOMOTIVE ENGINEERING

VODÍKOVÉ NÁDRŽE PRO AUTOMOBILNÍ APLIKACE

HYDROGEN TANKS FOR AUTOMOTIVE USE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Báborský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav automobilního a dopravního inženýrství
Student: **Tomáš Báborský**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **prof. Ing. Václav Pištěk, DrSc.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Vodíkové nádrže pro automobilní aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Navrhnout efektivní způsob zásobování vodíkovým palivem, zejména pro automobilní techniku.

Cíle bakalářské práce:

Kriticky zhodnotit stávající uvažované systémy zásobování vodíkovým palivem, zejména pro automobilní techniku.

Navrhnout další, technicky i ekonomicky výhodné, možnosti řešení.

Seznam literatury:

STONE, Richard. Introduction to internal combustion engines. 3rd edition. Warrendale, Pa.: Society of Automotive Engineers, 1999. 641 s. ISBN 0768004950.

HEISLER, Heinz. Advanced engine technology. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 794 s. ISBN 1-56091-734-2.

KÖHLER, Eduard. Verbrennungsmotoren: Motormechanik, Berechnung und Auslegung des Hubkolbenmotors. 3. verb. Aufl. Braunschweig [u.a.]: Vieweg, 2002. 548 s. ISBN 3-528-23108-4.

HAFNER, Karl Ernst a MAASS, Harald. Kräfte, Momente und deren Ausgleich in der Verbrennungskraftmaschinen. Wien, New York: Springer Verlag, 1995. 424 s. ISBN 978-3-7091-7-68-5.

SKOTSKY, Alexander A. Automotive engines: control, estimation, statistical detection. Berlin: Springer Verlag, 2009. 215 s. ISBN 978-3-642-00163-5.

JAN, Zdeněk a ŽDÁNSKÝ, Bronislav. Automobily (3): Motory. Brno: Avid, spol. s r.o., 2009. 179 s. ISBN 978-80-87143-15-5.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.

ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce pojednává o problematice skladování a uchovávání vodíku především pro automobilní aplikace. Je zde popsána charakteristika vodíku, vysokotlaké nádrže na vodík, výroba vodíku elektrolýzou a s ní spojená možnost akumulace elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Dále využití vodíku v nejpokročilejších automobilech s palivovými články a jejich vlastnosti. Ke konci této práce popisuji svůj návrh řešení problému se stavbou čerpacích stanic na vodík, kterým jsou přenosné nádrže.

KLÍČOVÁ SLOVA

vodík, vysokotlaké nádrže, palivový článek, hybridy, přenosné nádrže, obnovitelný zdroj

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with hydrogen storage especially for automotive applications. It describes the characteristics of hydrogen, high-pressure hydrogen tanks, hydrogen production by electrolysis and its connection with the possibility of accumulating electricity from renewable sources. Further, hydrogen use in the most advanced cars with fuel cells and their properties. At the end of this thesis I describe my proposal for solving the problem of the construction of hydrogen pumping stations, which are portable tanks.

KEYWORDS

hydrogen, high pressure tanks, fuel cell, hybrids, portable tanks, renewable source

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Báborský, T. *Vodíkové nádrže pro automobilní aplikace*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav automobilního a dopravního inženýrství. 51 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením prof. Ing. Václava Píštěka, DrSc. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 22. května 2017

.....

Tomáš Báborský

PODĚKOVÁNÍ

Tímto chci poděkovat prof. Ing. Václavu Píštěkovi, DrSc. za cenné rady a odborné vedení této práce a především za přívětivý přístup.

OBSAH

Úvod	11
1 Charakteristika vodíku.....	12
1.1 Termodynamické fáze a vlastnosti.....	12
1.1.1 Proměnné stavu.....	12
1.1.2 T-s diagram	15
1.1.3 Joule-Thomsonův koeficient.....	15
1.1.4 Vlastnosti	16
1.2 Skladování plynů	17
1.2.1 Komprese a expanze	17
1.2.2 Systémy nádrží.....	19
1.2.3 Vysokotlaká infrastruktura.....	20
1.3 Porovnání energetických hustot.....	22
1.4 Porovnání zkapalněného a plynného vodíku	26
2 Výroba vodíku.....	27
2.1 Vhodné podmínky pro výrobu vodíku.....	28
2.2 Power to gas.....	29
2.2.1 Akumulace energie	29
2.2.2 Účinnost přeměny energie	30
2.2.3 Instalace	30
3 Použití vodíku v automobilech.....	33
3.1 Funkce palivového článku	33
3.2 Automobily s největším dojezdem a jejich vlastnosti.....	34
3.2.1 Historie automobilů Honda s palivovými články	34
3.2.2 Honda Clarity Fuel Cell.....	35
3.2.3 Toyota Mirai	37
3.2.4 Audi h-tron quattro concept.....	39
4 Přenosné nádrže.....	41
4.1 Aktuální problém s pokrytím poptávky	41
4.2 Řešení problému s pokrytím poptávky	41
4.3 Problém s realizací.....	42
4.4 Nastínění řešení problému s realizací	43
Závěr.....	45
Seznam použitých zkratk a symbolů	50
Seznam příloh.....	51

ÚVOD

Stále více se volá po obnovitelných zdrojích energie. Německo v tomto ohledu patří k hlavním tahounům v celosvětovém měřítku.

Vodík se nabízí jako skvělý prvek, který by mohl obnovitelným zdrojům pomoci a i on sám je obnovitelným zdrojem energie. Je nejvíce zastoupeným prvkem ve vesmíru. Na Zemi je ho také velké množství, kde je vázán především ve vodě, která zabírá více než 70 % celkového povrchu Země. Výhodou vodíku je jeho velká gravimetrická výhřevnost a také to, že jeho zpětnou elektrolyzou v palivových článcích a spalováním, za vhodných podmínek, vniká pouze čistá voda. Problémem je však jeho objemová výhřevnost, protože vodík má velmi malou hustotu.

Hlavním cílem této práce je poukázat na velký potenciál vodíku, jakožto nosiče energie. V této práci jsou popsány termodynamické vlastnosti vodíku a problémy, které způsobuje vysoká difuzivita, výbušnost a především jeho komprese na vysoké tlaky, která je potřebná k zajištění vysoké objemové energetické hustoty. Vysoká objemová energetická hustota je potřeba tam, kde je nutné šetřit místem, ve kterém musí být vodík uložen. Příkladem mohou být automobily a další mobilní zařízení. Čím vyšší je objemová energetická hustota v nádrži, tím delší je možný dojezd automobilu na vodíkový pohon. Samozřejmě délka dojezdu závisí také na účinnosti vodíkového pohonu, o kterém tato práce taktéž pojednává.

Dále je zde popsána možnost vyvažování elektrické sítě pomocí akumulace elektrické energie do vodíku, což může přinést mnohé výhody, kterými jsou snížení ceny vodíku, více výrobních míst na vodík, podpora obnovitelných zdrojů a vývoj infrastruktury pro vodík.

Vývoj vodíkových pohonů se stále posunuje vpřed, proto jsou zde pro aktuální přehled popsány některé nejmodernější a nejpokročilejší automobily, které využívají vodíkový pohon, především palivový článek a spalovací motory na vodík.

Na závěr této práce popisují svůj vlastní návrh řešení problému se stavbou nákladných čerpacích stanic, kterých je třeba mnoho vybudovat, aby byly schopné uspokojivě pokrýt území různých států.

1 CHARAKTERISTIKA VODÍKU

1.1 TERMODYNAMICKÉ FÁZE A VLASTNOSTI

Vodík je nejrozšířenější prvek ve vesmíru. Více než 90% všech atomů je vodík. Vodík je nejjednodušší atom a prvek číslo 1, skládající se pouze z jednoho protonu a jednoho elektronu. Mimo tento běžný izotop s názvem protium, malá část vodíkových atomů existuje ve formě deuteria (1 proton, 1 neutron a 1 elektron) a ještě v menší části jako tritium (1 proton, 2 neutrony a 1 elektron) [1].

Atomová vlastnost s významem pro zkapalnění vodíkových molekul je jeho spin, kvantová analogie rotace nějaké elementární částice kolem své osy. V případě, že spiny 2 vodíkových protonů jsou shodné, molekula se nazývá ortho-vodík, v případě opačných spinů je molekula nazývána para-vodík. Ortho a para vodík mají mírně odlišné vlastnosti. V normálních podmínkách je molekulární vodík směsí 75 % ortho a 25% para-vodíku, která je nazývána normální vodík. Se snížením teploty obsah para-vodíku roste a dosahuje 100% objemu pod -200 °C. Směs ortho a para vodíku při termodynamické rovnováze za určité teploty se nazývá vodíková rovnováha. Para-vodík má nižší energetickou úroveň než ortho-vodík, takže během zkapalňování vodíku a přeměně z ortho na para-vodík se musí dodatečná energie rozptýlit [1].

Kvůli svému jednomu valenčnímu elektronu je vodík velmi reaktivní a obvykle se slučuje, čímž se získá molekula H_2 . Najít vodík na Zemi v čisté formě je vzácné. Obvykle se nachází v mnoha možných anorganických a organických chemických sloučeninách, z nichž nejznámější je voda H_2O . Chemické sloučeniny vodíku jsou ve formě hydridů pojících se téměř se všemi dalšími prvky. Díky jejich vlastnosti vytvářet dlouhé řetězce a složité molekuly, kombinace s uhlíkem hrají klíčovou roli pro organický život (uhlovodíky a uhlohydráty). Vodík má důležitý význam jako nositel energie v metabolismu rostlin, zvířat a lidí. Nachází se v cukru, bílkovinách, tucích, olejích alkoholu atd [1].

Při skladování čistého vodíku je H_2 nejdříve oddělen od jeho sloučenin. Pro výrobu vodíku z různých zdrojů existuje řada technologií [1].

1.1.1 PROMĚNNÉ STAVU

Jako čistá látka, vodík H_2 může existovat v různých fyzikálních fázích jako je plyn, kapalina a pevná látka. Stejně jako u jiných čistých látek, termodynamický stav vodíku je definován určením 2 nezávislých stavových veličin. Všechny ostatní proměnné stavu pak mohou být stanoveny použitím jednoho ze tří stavových vztahů. Stavová rovnice je matematický vztah mezi následujícími třemi intenzivními termodynamickými vlastnostmi: tlak p , teplota T a specifický objem v (nebo hustota $\rho = 1/v$)

$$f_1(p, T, v) = 0 \quad (1.1)$$

Stavová kalorimetrická rovnice se týká vnitřní energie u , T a v nebo entalpie h , T a p

$$f_2(u, T, v) = 0 \quad \text{nebo} \quad f_3(h, T, p) = 0 \quad (1.2)$$

Třetí stavový vztah se týká entropie s , T a v nebo T a p

$$f_4(s, T, v) = 0 \quad \text{nebo} \quad f_5(s, T, p) = 0 \quad (1.3)$$

Tyto stavové vztahy je třeba stanovit experimentálně a jsou k dispozici ve formě rovnic, tabulek nebo grafů [1].

V okolních podmínkách, vodík splňuje dobře vztah f_1 v následující jednoduché formě

$$p v = R T \quad \text{nebo} \quad p V_m = R_m T \quad (1.4)$$

V rozšířené formě s hmotností

$$p V = n R_m T = m R T \quad (1.5)$$

Kde:

$V \text{ (m}^3\text{):}$	Objem
$V_m = V/n \text{ (m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	Molární objem
$n = N/N_A \text{ (mol)}$	Počet molů
N	Počet částic
$N_A = 6.22 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$	Avogadrova konstanta
$M = m/n \text{ (kg}\cdot\text{kmol}^{-1}, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	Molární hmotnost
$m \text{ (kg)}$	hmotnost
$R_m = 8314.72 \text{ (J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$	Univerzální plynová konstanta
$R = R_m/M \text{ (J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$	Měrná plynová konstanta

Plyn splňující rovnici (1.4) se nazývá ideální plyn. Teorie kinetiky plynů ukazuje, že plyn se chová jako ideální plyn pokud: 1.) Molekuly plynu jsou nekonečně malé, kulaté, tvrdé koule zabírající zanedbatelný objem a za 2.) Neexistují žádné síly mezi těmito molekulami, vyjma během kolizí. To platí pro většinu plynů při nízkém tlaku a teplotě vysoko nad kritickou teplotou. To je nejvyšší možná teplota, při které látka může kondenzovat [1].

Rozšíření rovnice (1.4) bylo zavedeno van der Waalsem. Je to nahrazení tlaku p výrazem $(p + a/V_m^2)$, zahrnutím mezimolekulární síly a nahrazení V_m výrazem $V_m - b$, zahrnutím molekulárního objemu [1].

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R_m T \quad (1.6)$$

Ve van der Waalsově rovnici (1.6) specifické parametry látky pro vodík jsou $a = 0,025 \text{ m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ [1].

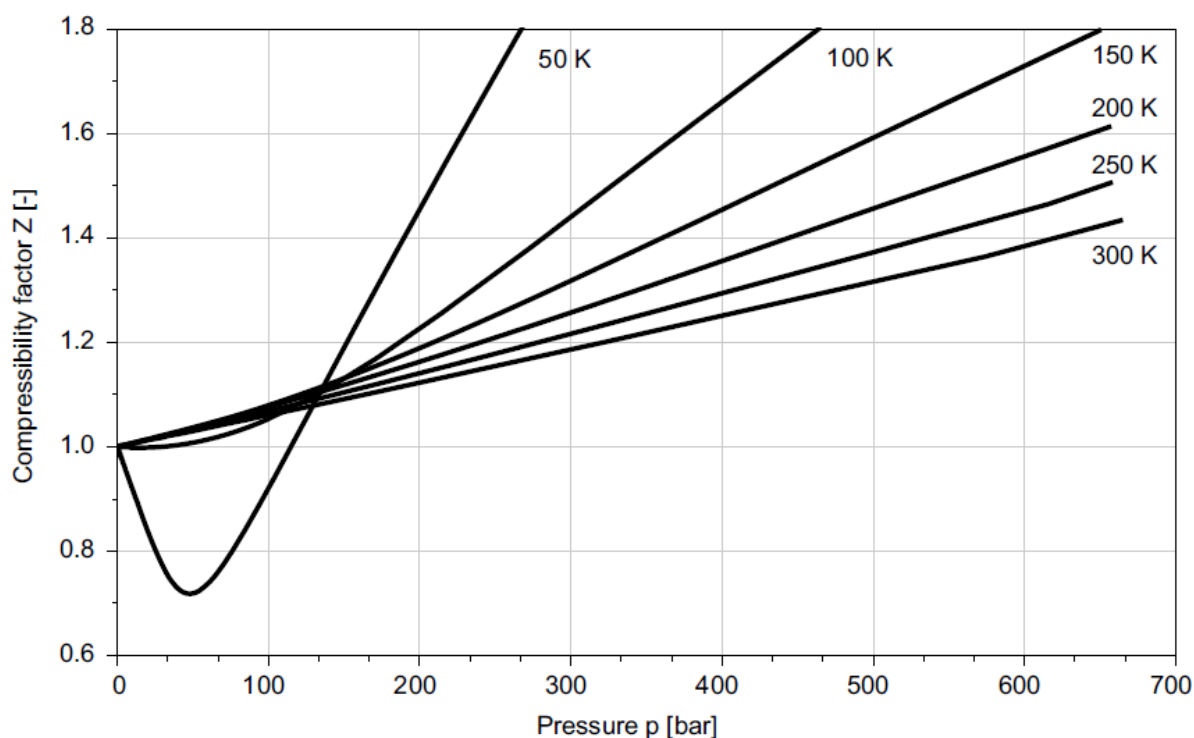
Vhodný postup pro zahrnutí chování reálného plynu je v použití bezrozměrného stlačitelnostního faktoru Z ve stavové rovnici [1].

$$\frac{pV_m}{R_m T} = \frac{pv}{RT} = Z \quad (1.7)$$

Odchylka Z od hodnoty 1 je míra odchylky od chování ideálního plynu, zejména odchylky reálné hmotnosti od ideální hmotnosti [1].

$$\frac{pV}{n_{real}T} = \frac{pV}{m_{real}RT} = Z = \frac{n_{ideal}}{n_{real}} = \frac{m_{ideal}}{m_{real}} \quad (1.8)$$

Faktor stlačitelnosti Z musí být určen experimentálně a dá se nalézt v literatuře jako funkce tlaku p a teploty T pro řadu plynů. Snížením tlaku p na kritický tlak p_{cr} a teploty T na kritickou teplotu T_{cr} , lze zobecněný faktor stlačitelnosti pro všechny plyny odvodit jako funkce $p_R = p/p_{cr}$ a $T_R = T/T_{cr}$ [1].



Obr. 1 Faktor stlačitelnosti vodíku Z [1]

Hodnota faktoru stlačitelnosti Z pro vodík při vysokých tlacích a nízkých teplotách na Obr. 1 ukazuje, že při pokojové teplotě dosahuje hodnoty 1,2 při 300 MPa a při nižších teplotách mnohem dříve. To znamená, že výpočet hmotnosti vodíku v nádobě z měření teploty a tlaku s použitím rovnice ideálního plynu povede k hmotnosti o 20% větší, než je ve skutečnosti [1].

Stavová rovnice (1.3) může být znázorněna v 3D grafu se třemi termodynamickými veličinami tlaku p , teploty T a měrného objemu v , jakožto os. 2D projekce s třetí proměnnou jako parametrem jsou široce používány k vysvětlení termodynamických procesů [1].

1.1.2 T-S DIAGRAM

Pro termodynamickou analýzu se T-s diagram s osami teploty T a entropie s a čarami konstantního tlaku, hustoty a entalpie ukázal jako velmi užitečný. Změny stavů a tepla, nebo práce uvolněné, nebo přijaté lze jasně znázornit pomocí T-s diagramu [1].

Z definice entropie

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (1.9)$$

vyplývá, že vratné teplo odpovídá ploše pod křivkou děje v T-s diagramu:

$$q_{rev} = \int T ds \quad (1.10)$$

Z definice vratného tepla

$$dq_{rev} = du + pdv = dh - vdp \quad (1.11)$$

vyplývá, že teplo a tedy i plocha pod křivkou děje v T-s diagramu odpovídá změně vnitřní energie u nebo entalpie h dané izochorickým nebo izobarickým dějem. Navíc se měrná tepelná kapacita vztahuje na subtangent křivky děje v T-s diagramu [1].

$$c = \frac{dq_{rev}}{dT} = T \frac{ds}{dT} \quad (1.12)$$

T-s diagram pro rovnovážný vodík pro teploty od 15 do 85 K je zobrazen viz Příloha č. 2 a pro teploty od 85 do 330 K viz Příloha č. 3 [1].

1.1.3 JOULE-THOMSONŮV KOEFICIENT

Joule-Thomsonův koeficient μ_{JT} popisuje rozsah a směr změny teploty pro izoentalpickou změnu stavu (konstantní entalpii h):

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (1.13)$$

Pozitivní Joule-Thomsonův koeficient znamená, že pokles teploty probíhá zároveň s izoentalpickým poklesem tlaku. V T-s diagramu je to zobrazeno jako klesající izoentalpická křivka spolu s klesajícím tlakem (chlazení během expanze přes přepážku). Tento efekt se používá při zkapalňování vodíku, chlazeném kapalinou pomocí trysky [1].

Negativní Joule-Thomsonův koeficient znamená, že zvýšení teploty probíhá za izoentalpického poklesu tlaku. V T-s diagramu je to zobrazeno jako rostoucí izoentalpická křivka spolu s klesajícím tlakem (ohřívání během uvolnění přes přepážku). S tímto efektem se musí počítat při plnění tlakové nádoby vodíkem [1].

Joule-Thomsonův efekt nastává, když u plynu nebo směsi plynů dochází ke změně teploty během izoentalpické změny tlaku. Ideální plyn nevykazuje žádný Joule-Thomsonův efekt. U ideálních plynů jsou vnitřní energie U a tím i entalpie H pouze funkcí teploty T . Proto u ideálních plynů nedochází ke změně teploty, zatímco je entalpie konstantní, např. při

průtoku přes přepážku. To znamená, že Joule-Thomsonův koeficient je nula. Díky tomu lze snadno z T-s diagramu usoudit, že plyn může být považován za ideální plyn v oblasti, kde jsou izoentaltické křivky horizontální [1].

1.1.4 VLASTNOSTI

Za normální teploty a tlaku je vodík bezbarvý plyn, bez zápachu a bez toxických účinků. Je to prvek s nejmenší hustotou, zároveň však s vysokým difúzním koeficientem a vysokou tepelnou kapacitou [1].

Po héliu má nejnižší body tání a varu. Vodík je vysoce hořlavý (EU rating F+ a R12) s široce rozloženými limity vznícení ve vzduchu (dolní mez výbušnosti 4 % objemu a horní mez výbušnosti 75,6 % objemu) a nízkou zápalnou energií (0,017 mJ pro stechiometrickou směs vzduchu). Stejně jako u všech paliv, použití vodíku vyžaduje dodržování bezpečnostních předpisů, které stanovují bezpečnostní listy EU:

S9: Uchovávejte obal na dobře větraném místě

S16: Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení - zákaz kouření (výbušné prostředí)

S33: Proveďte preventivní opatření proti výbojům statické elektřiny [1].

Protože vodík je velmi lehký a difúzní plyn, výbušným koncentracím se může obvykle snadno předcházet dostatečným větráním. V případě uskladněného stlačeného plynu CGH₂, je nutné dodržovat předpisy pro tlakové nádoby. Přímý kontakt s kryogenními kapalinami a plyny může způsobit vážné omrzliny. Kromě toho, vystavení vodíku může způsobit difuzi a křehnutí různých materiálů včetně většiny plastů a měkké oceli, což může vést k prasknutí a následnému úniku [1].

Vlastnosti rovnovážného vodíku jsou shrnuty v tabulce viz Příloha č. I [1].

Důležitou aplikací vodíku je jeho spalování. Vodík může být spálen ve spalovacích motorech produkující nízké koncentrace znečišťujících látek a v palivových článcích bez znečištění. Ideální spalování uhlovodíkových paliv probíhá dle rovnice (1.14) [1].



S vodíkem neobsahující uhlík se z rovnice (1.14) stane



Proto může být vodík spálen bez uvolňování CO₂, za produkce vody. Pokud voda zůstane v plynné formě, tak se uvolní reakční entalpie $\Delta_R H = -242 \text{ MJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$. Vodík má nejvyšší gravimetrickou kalorickou hodnotu ze všech paliv $H_u = 120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 33,33 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pokud voda zkondenzuje, entalpie kondenzátu přispívá k celkové reakční entalpii $\Delta_R H = -285 \text{ MJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$ a dává spalné teplo (horní výhřevná hodnota) vodíku $H_o = 142 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 39,44 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1].

1.2 SKLADOVÁNÍ PLYNŮ

Skladování plynů v tlakových nádobách je osvědčená a vyzkoušená technologie. Většina plynů je k dispozici v kontejnerech při tlacích až do 300 barů (30 MPa) [1].

Termodynamickou zajímavostí jsou na jedné straně komprese a práce pro ni potřebná, na druhé straně expanze během plněního procesu tlakové nádoby ze zásobníku [1].

Na tlakové nádoby pro vodík jsou kladeny vysoké požadavky po materiální stránce, bezpečnosti a dimenzování součástí. Použitá infrastruktura zahrnuje potrubí pro distribuci a zásobníky pro tankování [1].

1.2.1 KOMPRESI A EXPANZI

Podle prvního zákona termodynamiky lze vnitřní práci w_i potřebnou pro kompresi plynu vypočítat z entalpií h_1 a h_2 před a po kompresi a z chladicí energie q_K :

$$w_i = h_2 - h_1 + q_K \quad (1.16)$$

Minimální požadovaná ideální kompresní práce je práce pro izotermickou kompresi w_{is} , kde teplota zůstává konstantní během komprese díky chlazení. Ideální izotermickou kompresní práci w_{is} lze zjistit pomocí T-s diagramu. V případě absence vnitřního tření, se chladicí energie q_K rovná vratnému teplu a může být znázorněna v T-s diagramu jako plocha pod změnou stavu viz Obr. 2(a). Její hodnota může být spočítána z

$$q_K = T \Delta s \quad (1.17)$$

Pro kompresi z 1 baru na 900 barů při pokojové teplotě nacházíme následující hodnotu pro rovnovážný vodík: $w_{is} = 4383 - 3787 + 8181 = 8777 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. To znamená, že energie potřebná ke kompresi je asi 7,5% z výhřevnosti vodíku. S ohledem na účinnost kompresorů kolem 50%, zjistíme, že energie potřebná pro kompresi vodíku na 900 bar se zvýší na asi 15% jeho výhřevní hodnoty. Přehled hustot a hustot energie při tlacích relevantních pro nádoby jsou uvedeny v Tab. 1 a Tab. 2 [1].

Nahrazením definicí vratného tepla

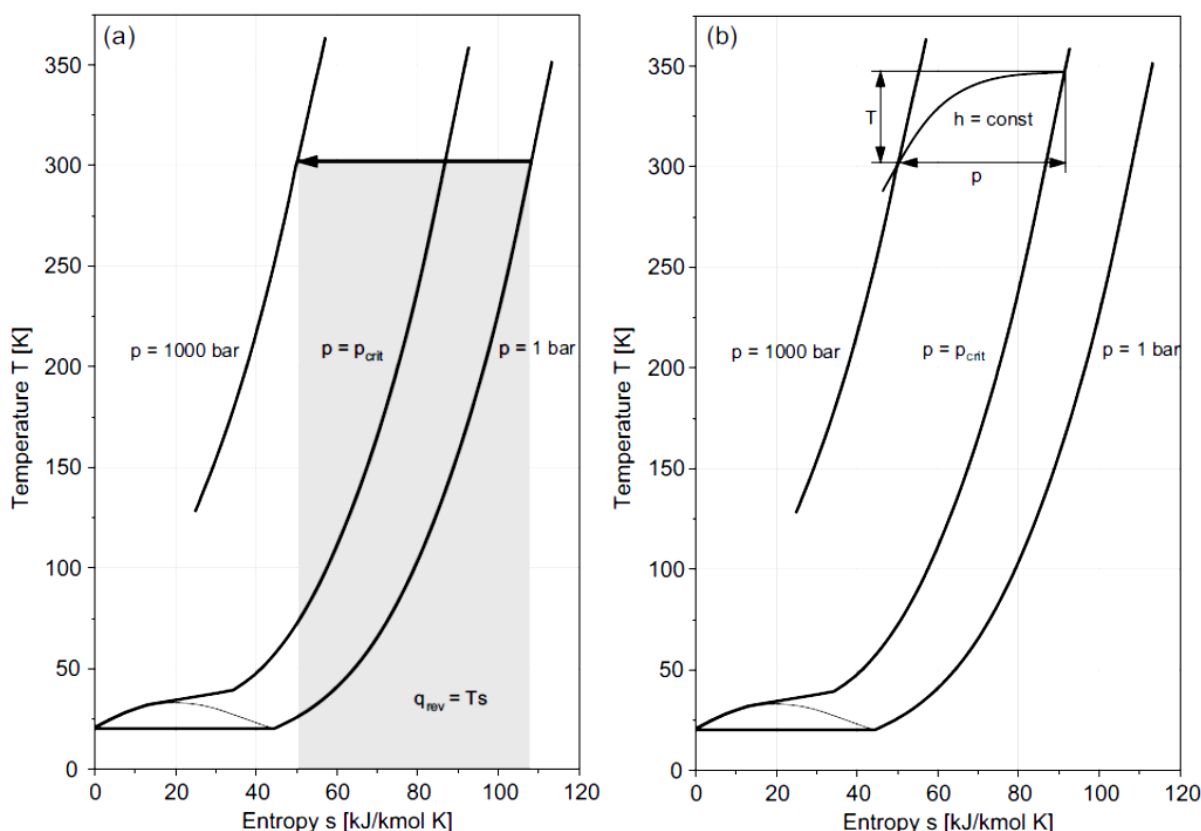
$$q_{rev} = q_A + q_R = dh - vdp \quad (1.18)$$

v rovnici (1.16) dostaneme pro kompresi bez ohledu na tření

$$w_i = \int_1^2 vdp \quad (1.19)$$

Zjednodušením, že vodík je ideální plyn, můžeme nahradit v z rovnice ideálního plynu (1.4) a dostáváme

$$w_i = RT \int_1^2 \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.20)$$



Obr. 2 T - s diagram: (a) Izotermická komprese z 1 na 1000 barů; (b) Izoentalpická expanze z 1000 na 13 barů [1]

V našem případě, výpočet dává $w_i = 8220 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ve srovnání s výše vypočítanou prací, je to o 6,2 % méně, protože vodík se odklání od chování ideálního plynu v uvažovaném rozsahu tlaku [1].

Při proudění plynů je komprese zpravidla spojena s nárůstem teploty, zatímco expanze vede ke snížení teploty. Během plnění tlakové nádrže, plyn proudí z rezervoáru o vyšším tlaku. Termodynamicky lze proces aproximovat pomocí adiabatického proudění přes přepážku, pokud celková entalpie zůstává konstantní. Související změna teploty je popsána Joule-Thomsonovým koeficientem. V určitém rozsahu tlaků, má vodík záporný Joule-Thomsonův koeficient, což znamená, že teplota se zvyšuje s poklesem tlaku. Expanze vodíku z 1000 barů na 13 barů způsobuje nárůst teploty zhruba o 50 K, viz Obr. 2 (b) [1].

Komprese plynu do nádrže, která má být naplněna, také způsobí, že jeho teplota stoupá. Tento efekt dokonce převažuje Joule-Thomsonův efekt. Simulace je možno provést na základě prvního zákona termodynamiky [1].

Pokud jde o rezervoár a nádrž jako adiabatický systém, vnitřní energie těchto dvou nádob jsou před a po naplnění stejné. Pokud jde o nádrž, která má být naplněna jako otevřený adiabatický systém, entalpie tekoucí do nádrže je rovna zvýšení vnitřní energie. Teplota plynu v nádrži se během plnění výrazně zvyšuje, což způsobuje zahřívání nádrže. Když se naplněný zásobník ochladí na teplotu okolí, tlak plynu se odpovídajícím způsobem sníží, takže nádoba zůstane při teplotě okolí pod jmenovitým plnicím tlakem. Této ztrátě hmotnosti náplně je možno

zabránit tzv. studeno-plnicím zařízením, kde je vodík ochlazován v průběhu procesu plnění ve výměníku tepla, například kapalným dusíkem [1].

1.2.2 SYSTÉMY NÁDRŽÍ

Pro skladování vodíku ve stlačené formě se plyn obvykle stlačuje na tlaky mezi 200 a 350 bary, poslední dobou i na 700 barů. Vyšší tlaky se testují. Tak vysoké tlaky vyžadují zvážení otázek týkajících se volby materiálu, dimenzování součástí a bezpečnosti [1].

Vodík má tendenci adsorbovat a disociovat na povrchu materiálů, atomový vodík pak difunduje do materiálů a způsobuje křehnutí, které se postupně rozšiřuje. Materiály, vhodné pro aplikace s vodíkem jsou především austenitické korozivzdorné oceli a hliníkové slitiny [1].

Kromě samotné nádoby jsou ještě použity ventily ke snížení tlaku, potrubí a senzory pro regulaci tlaku, teploty a těsnosti. Pro certifikaci musí být systémy nádrží podrobeny rozsáhlým zkouškám, existuje celá řada předpisů pro tlakové nádoby a systémy nádrží. Zejména pro automobilové aplikace byly vyvinuty elektronické bezpečnostní systémy pro monitorování tlaku, teploty a výšky hladiny v nádrži s monitorováním úniku a opatření pro nouzové zastavení [1].

Komerčně dostupné tlakové nádoby jsou obvykle vyrobeny z oceli. Tyto tzv. nádoby typu I nabízejí dobré vlastnosti týkající se bezpečnosti a pevnosti, ale mají vysokou hmotnost. Jsou k dispozici s čistým objemem od 2,5 do 50 litrů. Vlastnosti uvedené v Tab. 1 ukazují, že pro tlak měnící se od 200 do 300 barů jsou tyto systémy poměrně těžké a energetické hustoty dosahují kolem $0.4 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pro snížení hmotnosti, byly ocelové nádoby nahrazeny kompozitními nádobami. Tenká vnitřní vložka z kovu (oceli nebo hliníku) zajišťuje těsnost plynu. Stabilita je dána sítí částečně (typu II), nebo zcela (typ III) tvořenou uhlíkovými vlákny. U nádob typu IV, jsou také i vložky vyrobeny ze syntetického materiálu. Kompozitní nádoby jsou lehčí, ale také drahé, a to zejména s rostoucí poptávkou po uhlíkových vláknech. Pro použití v automobilovém průmyslu je dostupná řada nádržových systémů typu III a IV nádržových systémů dostupná. Jejich vlastnosti uvedené v Tab. 2 ukazují, že hustota energie je podstatně vyšší a dosahuje gravimetricky $0,055 \text{ kg}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}^{-1}$ nebo $1.833 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ a objemově $0,026 \text{ kg}_{\text{H}_2} \cdot \text{dm}^{-3}$ nebo $0.867 \text{ kWh} \cdot \text{dm}^{-3}$. Náklady na dostupné systémy nádrží se mění od asi 40 € za kWh uložené energie vodíku v nádrži typu III na 350 bar do asi 150 € za kWh pro nádrže typu IV pro 700 barů. Příklad stlačeného vodíku v nádrži pro automobilové aplikace, je znázorněno na Obr. 3 [1].

Tab. 1 Vlastnosti komerčně dostupných tlakových nádrží typu I. [1]

Čistý (užitný) objem [dm^3]	2,5	10	20	33	40	50
Nominální tlak [bar]	200	300	200	200	200	200/300
Testovací tlak [bar]	300	450	300	300	300	300/450
Váha nádrže [kg]	3,5	21	31,6	41	58,5	58/94

Objem nádrže [dm ³]	3,6	14,3	27	41,8	49,8	60,1/64,7
Hustota H ₂ [kg·m ⁻³] při 25 °C	14,5	20,6	14,5	14,5	14,5	14,5/20,6
Obsah H ₂ [Nm ³]	0,4	2,29	3,22	5,32	6,44	8,05/11,43
Obsah H ₂ [kg]	0,04	0,21	0,29	0,48	0,58	0,72/1,03
Grav. obsah H ₂ [kg _{H2} ·kg ⁻¹]	0,01	0,009	0,009	0,012	0,011	0,012/0,011
Objemový obsah H ₂ [kg _{H2} ·dm ⁻³]	0,009	0,014	0,011	0,011	0,012	0,012/0,016
Grav. energ. hustota [kWh·kg ⁻¹]	0,333	0,300	0,305	0,400	0,367	0,400/0,367
Obj. energ. hustota [kWh·dm ⁻³]	0,300	0,477	0,367	0,367	0,400	0,400/0,533

S vhodným materiálem a dimenzováním, lze plyný vodík skladovat v uzavřeném prostoru beze ztrát po dlouhou dobu [1].

Kromě výzkumu skladování vodíku v nádržích bylo také zkoumáno podzemní skladování vodíku ve velkých množstvích v přírodních jeskyních [1].

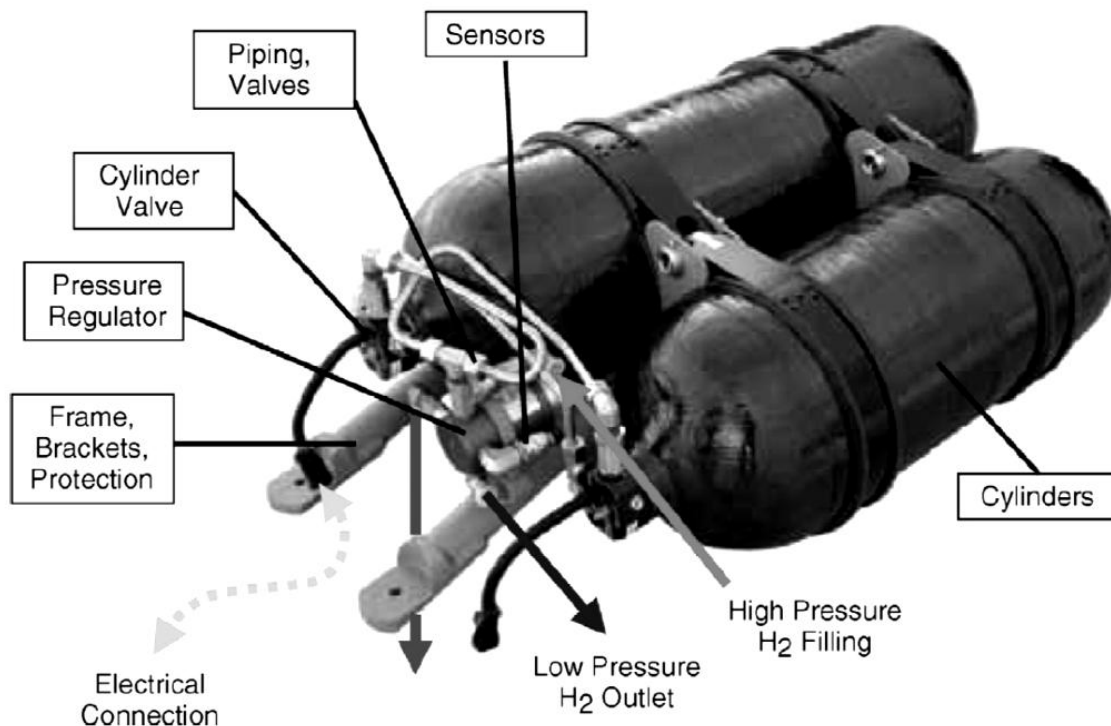
1.2.3 VYSOKOTLAKÁ INFRASTRUKTURA

Distribuce plyného vodíku z centralizovaných výrobních zařízení se obvykle provádí přepravou ve velkých tlakových nádobách po silnici nebo železnici. Dodávat velké množství vodíku, distribučním potrubním je nejehospodárnější způsob [1].

Tab. 2 Vlastnosti komerčně dostupných automobilových tlakových nádrží. [1]

Čistý (užitný) objem [dm ³]	34	100	50	100	36	65	30	120
Typ	III	III	III	III	IV	IV	IV	IV
Nominální tlak [bar]	350	350	700	700	350	350	700	700
Testovací tlak [bar]	525	525	1050	1050	525	525	1050	1050
Váha nádrže [kg]	18	48	55	95	18	33	26	84
Objem nádrže [dm ³]	50	150	80	150	60	100	60	200
Hustota H ₂ [kg·m ⁻³] při 25 °C	23,3	23,3	39,3	39,3	23,3	23,3	39,3	39,3
Obsah H ₂ [Nm ³]	8,83	26	21,84	43,69	9,35	16,96	13,5	51,7
Obsah H ₂ [kg]	0,79	2,33	1,96	3,83	0,84	1,52	1,21	4,65
Grav. obsah H ₂ [kg·H ₂ ·kg ⁻¹]	0,044	0,049	0,036	0,041	0,047	0,047	0,047	0,055
Objemový obsah H ₂ [kg·H ₂ ·dm ⁻³]	0,016	0,016	0,025	0,026	0,014	0,015	0,021	0,023
Grav. energ. hustota [kWh·kg ⁻¹]	1,467	1,633	1,200	1,367	1,567	1,567	1,567	1,833

Obj. energ. hustota [$\text{kWh} \cdot \text{dm}^{-3}$]	0,533	0,533	0,833	0,867	0,467	0,500	0,700	0,767
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Obr. 3 Kompresní nádrž na vodík pro automobilní aplikace [1]

Sensors – Senzory, Piping – Potrubí, Valves – Ventily, Cylinder Valve – Lahvový ventil, Pressure Regulator – Regulátor tlaku, Frame – Rám, Brackets – Držáky, Protection – Ochrana, Electrical Connection – Elektrické připojení, Low Pressure H_2 Outlet – Nízkotlaký výstup vodíku, High Pressure H_2 Filling – Vysokotlaké plnění vodíkem, Cylinders – Láhve.

Vodíkové čerpací stanice se podobají čerpacím stanicím na zemní plyn. Předpisy a certifikace jsou obvykle odvozeny od použití zemního plynu, zatímco specifické předpisy pro použití vodíku se vyvíjí [1].

Když se plyn plní tlakovým gradientem, plnicí tlak musí být podstatně vyšší, než jmenovitý tlak nádrže, aby byla doba plnění co nejkratší [1].

Kompresory pro vodík musí splňovat vysoké technické požadavky. Vysokých tlaků až 900 barů lze dosáhnout pomocí víceúrovňových pístových kompresorů. Pro zajištění potřebné čistoty stlačeného vodíku musí být pístní kroužky samomazné. S ohledem na bezpečnost, jsou tyto kompresory často provozovány s hydraulickým olejem. Pro nižší tlaky, jsou také používány membránové kompresory. U novějších konceptů a pro speciální aplikace jsou mechanické kompresory a kovové písty nahrazeny iontovými kapalinami, hydridy kovů nebo elektrochemickými kompresory [1].

Z vysokotlakého zásobníku se vodík plní do nádrže tlakovým gradientem. Přeplnění a přehřátí nádržových systémů musí být zabráněno patřičnými bezpečnostními opatřeními. Výdejní

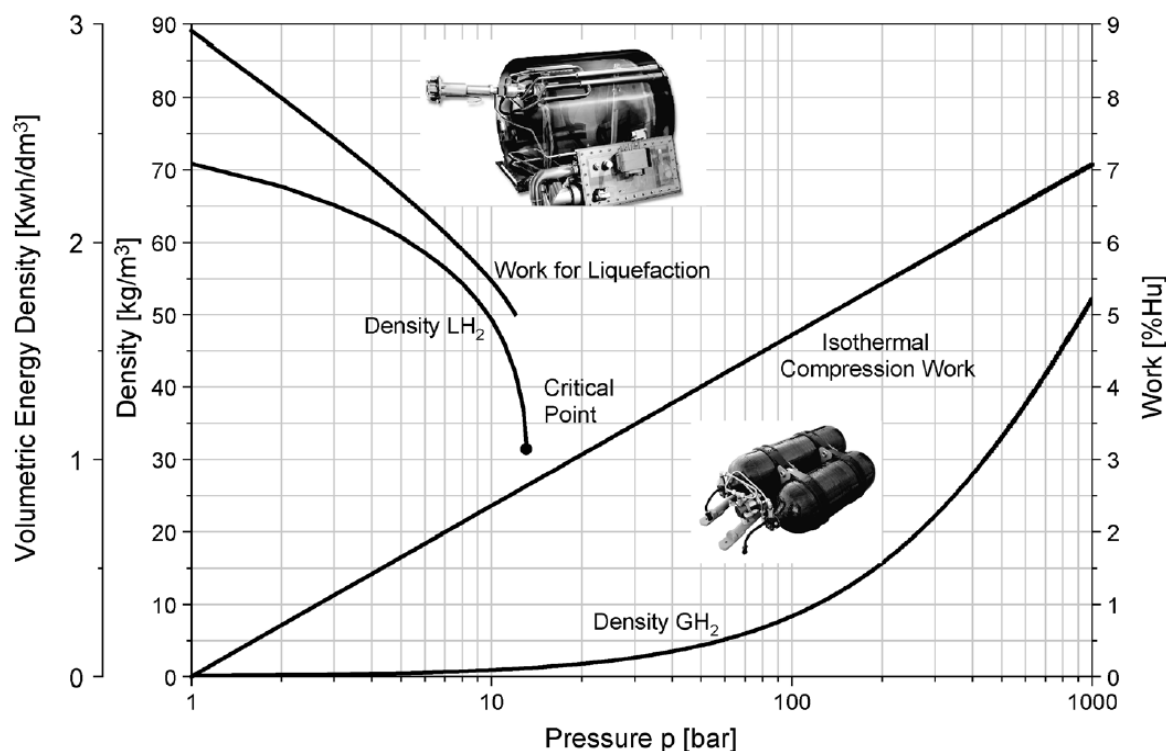
stojany na doplňování paliva automobilových nádržových systémů se obvykle podobají výdejním stojanům na zemní plyn. Certifikované spojovací hlavice pro 350 a 700 barů jsou dnes již dostupné. Po spojení se tlakovým pulzem zkontroluje těsnost systému. Pokud úspěšně, tak se ventily pro plnění otevřou [1].

Jak bylo uvedeno výše, teplota vodíku se zvyšuje a způsobuje, že nádrž se zahřívá v průběhu plněního procesu. Po ochlazení na teplotu okolí by měl být tlak v nádrži nižší, než tlak nominální, což způsobuje ztrátu obsažené hmoty. Tento efekt musí být vyřešen chlazením náplně, nebo pomalým plněním s odvodem tepla do okolí. Ve druhém případě musí být přijat výrazný nárůst doby plnění, což v prvním případě vyžaduje jen několik minut. Proto infrastruktura pro plnění plynu pod vysokým tlakem vyžaduje chladicí plnicí zařízení, kde je vodík ochlazován tepelným výměníkem s tekutým dusíkem. V případě, že teplota nádržového systému díky tomu klesne pod teplotu okolí, je třeba zajistit, aby po zahřátí na teplotu okolí, tlak v nádržovém systému nepřesáhl maximální povolený tlak 25 % nad jmenovitým [1].

Dalším důležitým znakem infrastruktury je doba plnění. Tankování automobilové plynové nádrže trvá několik minut. Výsledný efektivní tok energie lze odhadnout následovně: 10 kg vodíku obsahuje energii 1200 MJ. Pokud je nádoba naplněna do 5 minut neboli 300 sekund, plnicí proces odpovídá výkonu $1200 \text{ MJ} / 300 \text{ s} = 4 \text{ MW}$. To se blíží hodnotám pro tankování benzínu nebo nafty a jasně převyšuje potenciál pevného skladování nebo dobíjení baterií. Jelikož je plyný, má vodík řadu společných vlastností jako zemní plyn a může s ním být míchán v libovolném poměru. Použití směsi vodíku a zemního plynu H_2NG nabízí několik výhod z hlediska infrastruktury, skladování, užití a je předmětem celosvětového výzkumu. Součinnosti v infrastruktuře a přijetí zákazníky lze dosáhnout například provozováním motoru s vnitřním spalováním na směs vodíku a zemního plynu. Vedle přemostujícího účinku mezi zemním plynem a vodíkem nabízí takové míchání výhody z hlediska snížení emisí a zlepšení procesu spalování. Široké meze ke vznícení a vysoká rychlost plamene vodíku mají pozitivní vliv na spalování H_2NG směsi, stejně jako vyšší energetická hustota zemního plynu [1].

1.3 POROVNÁNÍ ENERGETICKÝCH HUSTOT

Obr. 4 ukazuje závislost hustoty a objemové energetické hustoty na tlaku pro kryogenní kapalinu a plyný stlačený vodík. Je zřejmé, že hustota kapalného vodíku skladovaného při tlaku mezi 2 a 4 bary je nejméně o 50 % vyšší než hustota plyného vodíku skladovaného při 700 barech [1].

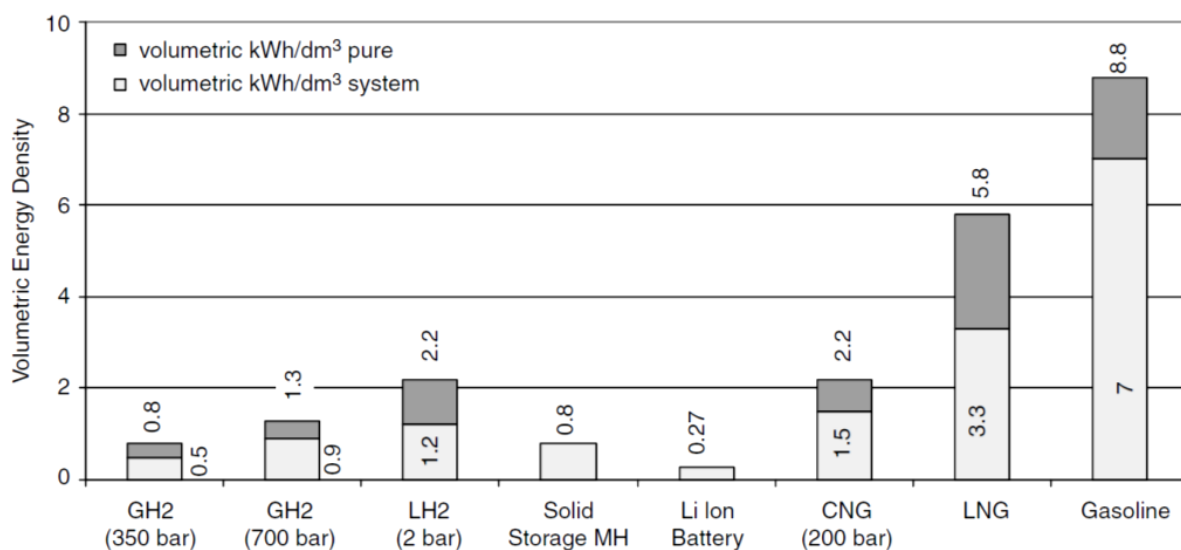


Obr. 4 Hustota LH₂ a GH₂ v závislosti na tlaku [1]

Zároveň to označuje hranice fyzikálních limitů skladovacích hustot čistého vodíku. Bez započítání objemu zásobního systému je maximální objemová energetická hustota kapalného vodíku při 2 barech $2,3 \text{ kWh}\cdot\text{dm}^{-3}$, plynného vodíku za tlaku 700 barů a pokojové teploty je $1,3 \text{ kWh}\cdot\text{dm}^{-3}$. Graf také ukazuje minimální práci potřebnou pro zkapalnění a izotermickou kompresi vodíku v procentech výhřevnosti H_u o $120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zkapalňování a kompresní práce zde uvedené, neberou v úvahu efektivitu procesů, které jsou kolem 50 % pro kompresory a okolo 30 % pro zkapalňování [1].

Srovnání mezi objemovými a gravimetrickými energetickými hustotami nejmodernějších dostupných systémů pro uchovávání energie je uvedeno na Obr. 5 a Obr. 6 [1].

Obr. 5 ukazuje objemové energetické hustoty pro stlačený vodík při 350 a 700 barech, pro kapalný vodík, pro vodík v pevném stavu uložený v kovových hydridech, pro Li-ion baterie, pro stlačený a zkapalněný zemní plyn a pro benzín. Tam, kde je to možné, jsou hodnoty uvedeny pro čistou látku a pro celý systém skladování. Kapalné uhlovodíky jako je nafta a benzín s jejich lehkými a levnými nádržovými systémy umožňují zdaleka největší energetické hustoty a tím i nejdelší dojezdy s vozidlem [1].

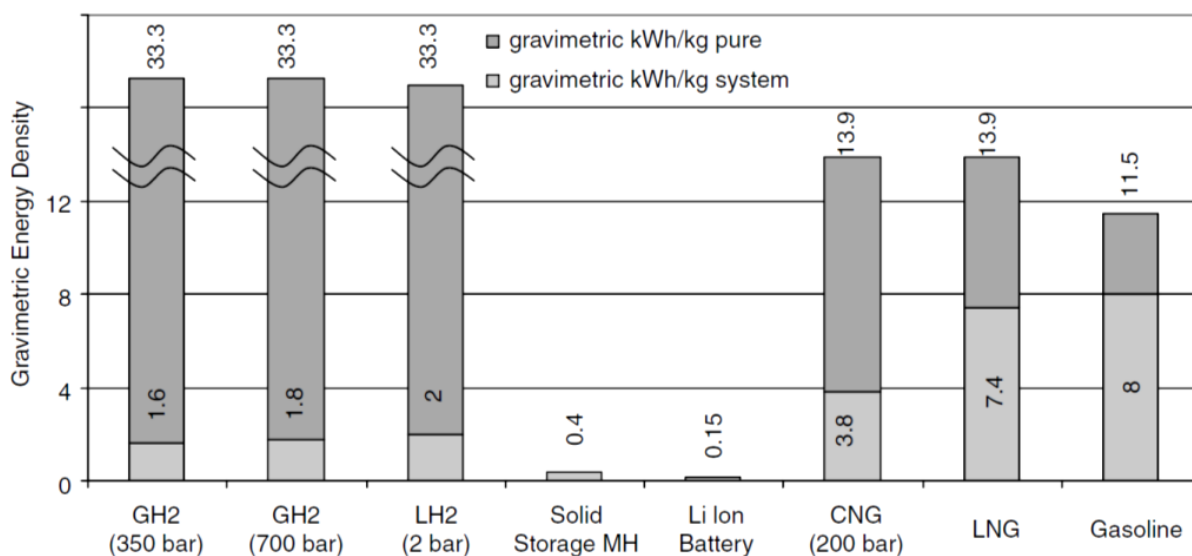


Obr. 5 Objemová energetická hustota úložných systémů [1]

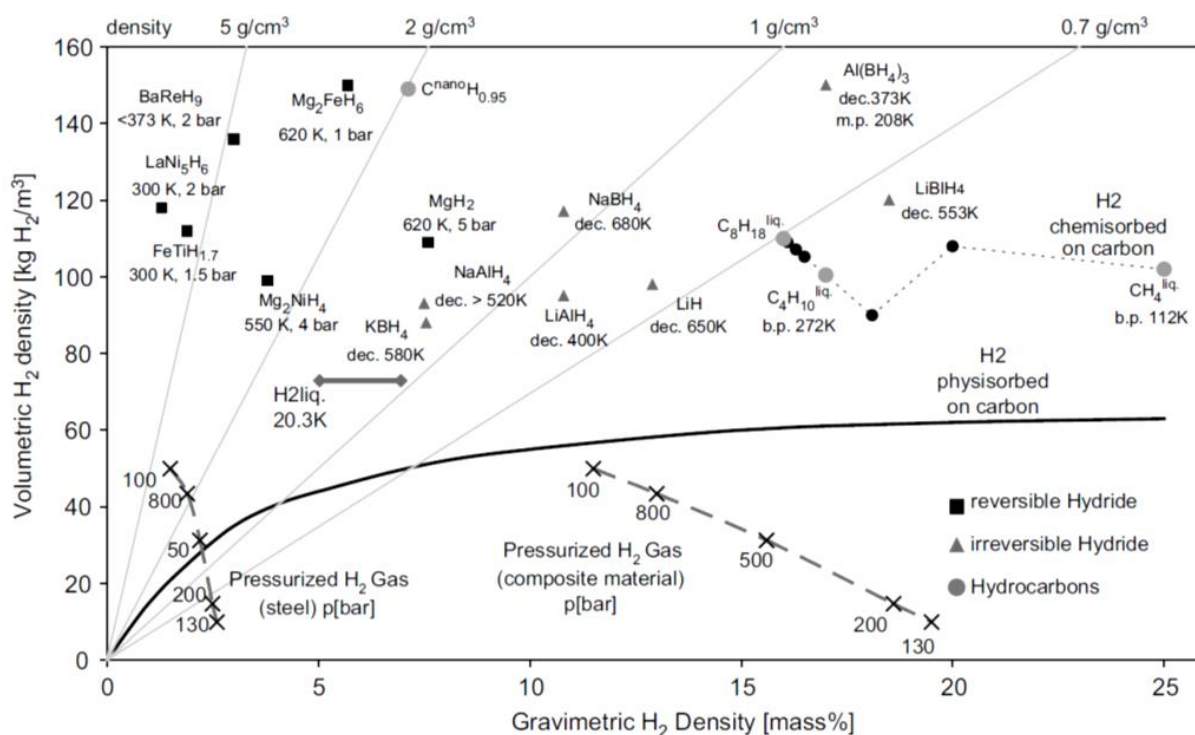
Odpovídající srovnání gravimetrických energetických hustot je uvedeno na Obr. 6. I když má vodík nejvyšší gravimetrickou energetickou hustotu všech čistých paliv $33,3 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$, vzhledem k těžkým zásobníkovým systémům je stále ještě daleko od dosažení vysoké gravimetrické energetické hustoty skladování benzínu. Energetické hustoty dnes dostupných systémů skladování pro pevný vodík nebo baterií jsou o jeden řád menší [1].

Pokud by byla požadována přeměna energie bez vzniku CO_2 , pouze vodík a elektrická energie mohou splnit tento požadavek. I přes pokrok v technologiích baterií jsou v současnosti jejich energetické hustoty stále poměrně nízké. Samozřejmě by vodík a elektrina musely být vyráběny bez vzniku CO_2 [1].

Další srovnání objemové a gravimetrické energetické skladovací hustoty včetně pevných skladovacích systémů je uvedeno na Obr. 7. Je zřejmé, že vzhledem k objemové hustotě skladování má skladování vodíku ve sloučeninách větší potenciál. Ve sloučeninách se může skladovat více vodíku, než v čisté formě. Ve skutečnosti jsou benzín a nafta chemickými sloučeninami vodíku s vysokými objemovými a energetickými hustotami, ale vodík nelze snadno oddělit od uhlíku [1].



Obr. 6 Gravimetrická energetická hustota úložných systémů [1]



Obr. 7 Hustota vodíkových úložných technologií [1]

Doted' byla většina pevných skladovacích systémů pouze v laboratorním měřítku. Kromě hmotnosti a objemu skladovacích systémů, jsou tématem výzkumu také podmínky nabíjení a vybíjení systému (tlak, teplota, přenos tepla, čas), potenciální počet nabíjecích cyklů (životnost) a samozřejmě náklady [1].

1.4 POROVNÁNÍ ZKAPALNĚNÉHO A PLYNNÉHO VODÍKU

Vodík v čisté formě lze skladovat jako vysoce stlačený plyn až do 700 barů, kryogenně zkapalněný při $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo v hybridní formě [1].

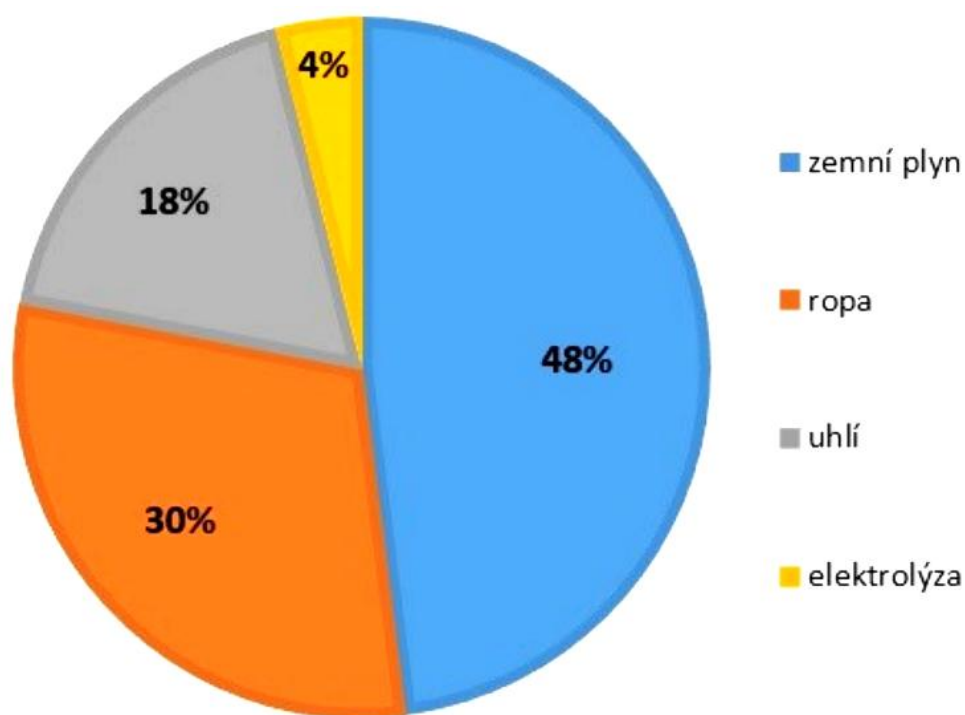
Plynné skladování v uzavřeném systému je beze ztrát po delší dobu. Nádrže zásobníků a infrastruktura vyžadují zvážení otázek ohledně volby materiálu, dimenzování součástí a bezpečnosti, ale připomínají zavedené technologie používané na stlačený zemní plyn. Nádrže typu IV z kompozitních materiálů jsou komerčně dostupné pro 350 a 750 barů. Hustota vodíku je $23,3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při 350 barech a $39,3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při 700 barech a teploty $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lze dosáhnout energetických hustot systému $1,8\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $0,9\text{ kWh}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pro čistý vodík je fyzikální limit objemové energetické hustoty při 700 barech $1,3\text{ kWh}\cdot\text{dm}^{-3}$. Energie, potřebná pro stlačení je 15 % energetického obsahu paliva [1].

Vyšší skladovací hustoty jsou možné s kapalným vodíkem: hustota při 2 barech je $67,67\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pro čistý vodík je pak fyzikální mez objemové energetické hustoty $2,3\text{ kWh}\cdot\text{dm}^{-3}$ při 2 barech. Nicméně velmi nízký bod varu $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ znamená, že výroba kapalného vodíku je složitá a vyžaduje 20 až 30 % energetického obsahu. Skladování kapalného vodíku je technicky náročné. Používají se nádoby s vysokou úrovní izolace, skládající se z vnitřní nádrže a vnější nádoby, mezi nimiž je vakuová izolace. Nicméně přenosu tepla se nedá zcela zabránit. V důsledku nevyhnutelného průniku tepla, se vodík v nádrži odpařuje, což vede k nárůstu tlaku a teploty. Nádoby na kapalný vodík proto musí být vždy vybaveny vhodným přetlakovým systémem a bezpečnostními ventily. Ukládání kapaliny probíhá v otevřeném systému, ve kterém musí být uvolňovaný vodík řešen katalytickým spalováním, ředěním, nebo alternativní spotřebou. Ztráty z vypařování vodíku jsou na dnešních zásobnících 0,3 až 3 % za den. Pro minimalizaci ztrát způsobených difúzí, odpařováním a nečistotami je nezbytný vysoce sofistikovaný a nákladný systém výroby a zpracování. S dnešními dostupnými skladovacími systémy na kapalný vodík může být dosaženo energetických hustot $2\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $1,2\text{ kWh}\cdot\text{dm}^{-3}$ [1].

Z hlediska aplikace nabízí skladování stlačeného vodíku na 700 barů přijatelnou energetickou hustotu za přijatelné náklady. Nádrže typu IV jsou poměrně vyspělé, ale také nenabízejí moc velký potenciál pro další vylepšení. S vyšším úsilím při výrobě a skladování, může být dosaženo vyšších energetických hustot s kapalným vodíkem. Dá se použít, pokud je rozhodující dojezd, nebo pokud by se vyráběl ve velkém množství, jako je tomu v případě centralizované výroby a distribuce nebo v kosmickém programu jako raketové palivo. Vodík v rozbředlém a kryo-stlačeném stavu je tématem výzkumu [1].

2 VÝROBA VODÍKU

Jelikož se vodík nachází především ve sloučeninách, je třeba jej získávat několika výrobními procesy. Zdroji vodíku jsou fosilní paliva, biomasa a voda. Bohužel se vodík stále nejvíce vyrábí z fosilních zdrojů. Avšak se stálým přibýváním obnovitelných zdrojů energie, jako jsou např. solární elektrárny, větrné elektrárny ad., se může situace změnit. Pro přehled uvádím následující obrázek Obr. 8 [2].



Obr. 8 Procentuální zastoupení surovin ve výrobě vodíku [2]

Metody, kterými se vodík získává, jsou parní reformování uhlovodíků, parciální oxidace a zplynování uhlí. Podrobněji se jimi zabývá jiná práce, viz [2] a [3].

Co se obnovitelných zdrojů týče, tak existují metody, jako je fermentace (rozklad biomasy kvašením), fotolýza (důsledkem absorpce světelného kvanta dochází ke štěpení vazeb), zplynováním biomasy (konverze tuhých paliv na uhlíkovém základě do směsi plynů) a elektrolýza [2].

Elektrolýza vody je v souvislosti s aktuálními obnovitelnými zdroji, jako jsou větrné a solární elektrárny velmi důležitá, protože za předpokladu, že se u takové elektrárny nachází vodní zdroj, pak není problém vodík touto formou vyrábět. Vzhledem k tomu, že účinnost elektrolýzy vody se pohybuje v rozmezí 80–92 % a nevzniká přitom žádný jiný vedlejší produkt než vodík a kyslík, jde o vhodnou metodu, kterou je možné vodík vyrábět a zároveň odlehčit elektrické síti od skokových přebytků, které vznikají z obnovitelných zdrojů [2].

Výroba vodíku může být provedena následujícími typy elektrolýzy: alkalická elektrolýza (elektrolýza s tekutým elektrolytem), PEM elektrolýza (polymerová membrána) a SOEC elektrolýza (palivový článek s pevnými oxidy) [4].

Technickými problémy při využívání starších generací alkalické elektrolýzy byl pomalý náběh za studena, který značně omezuje flexibilitu a tím efektivitu využití pro integraci do elektrizační soustavy. Nové generace byly navrženy, aby snížily dobu ze studeného startu z minut na sekundy [4].

PEM elektrolýza je považována za velice perspektivní metodu a její výhodou je velmi rychlá odezva, rychlejší náběh na provozní teplotu a tedy rychlé přizpůsobení výkyvům v provozu oproti alkalické elektrolýze. Jelikož se jedná v podstatě o reverzní vodíkový palivový článek, očekává se snížení nákladů s vývojem palivových článků pro vozidla [4].

Všechny metody elektrolýzy jsou v současné době ve stádiu výzkumu a zkušebních provozech [4].

Další možností využití vodíku je následná výroba syntetického zemního plynu (SNG) neboli metanu tzv. metanizací neboli sloučením vodíku a oxidu uhličitého prostřednictvím Sabatierovy reakce za vysoké teploty a tlaku. Při splnění požadované čistoty vyrobeného plynu je možné jej přidat do soustavy zemního plynu bez omezení [4].

2.1 VHODNÉ PODMÍNKY PRO VÝROBU VODÍKU

V Německu je v současnosti instalováno 40 GW solárních panelů, což je plných 16 % z celosvětového instalovaného výkonu. V letních pracovních dnech solární elektřina pokrývá až 35 % požadavků sítě, o víkendech až 50 % [5].

Zároveň se solárními elektrárnami rychle roste objem energie vyrobené větrnými elektrárnami. Nyní je to 13,3 % veškeré v Německu vyrobené elektřiny. Turbíny o celkové instalované kapacitě 41,7 GW jsou v provozu v průměru 1600-2800 hodin ročně, respektive 3000-4300 v případě příbřežních [5].

Naprostá většina větrných elektráren je koncentrována na severu a rozvodná síť zatím nebyla modernizována natolik, aby dokázala nárazové přebytky elektřiny z tohoto zdroje rozvést a plně vyrovnat nepoměr zdrojů elektřiny mezi severní a jižní polovinou země. Solární elektrárny díky své decentralizaci na rozvodnou síť zdaleka tak velké nároky nekladou. Přesto se podílejí na jejím přetížení, a to zejména ve slunečných a zároveň větrných dnech, kdy součet energie vyrobené z větru a ze slunce běžně přesahuje 100 % poptávky [5].

Přebytečná elektřina v síti se prodává pod cenou průmyslovým odběratelům a do zahraničí. Zároveň mají operátoři možnost omezit v případě potřeby odběr elektřiny z jednotlivých instalací obnovitelných zdrojů, nicméně musí v takovém případě výrobci nahradit 95 % ztrát. Tyto případy jsou čím dál častější. Od roku 2009 do září 2015 dosáhla hodnota vyplacených kompenzací 485 mil. eur, uvádí server Energy Post [6], [5].

Jedním z dílčích řešení přetížení sítě je posílení decentralizované akumulace elektřiny. Ta se dá se vhodně kombinovat se solárními panely napojenými na centrální rozvodnou síť a pomoci vybalancovat dočasné přebytky vyráběné energie její akumulací v řádu hodin. V loňském roce bylo v Německu již 41 % nových solárních instalací vybaveno akumulátorem a za poslední dva a půl roku jich přibýlo do sítě 34 000 s celkovou využitelnou kapacitou 200 MWh [5].

2.2 POWER TO GAS

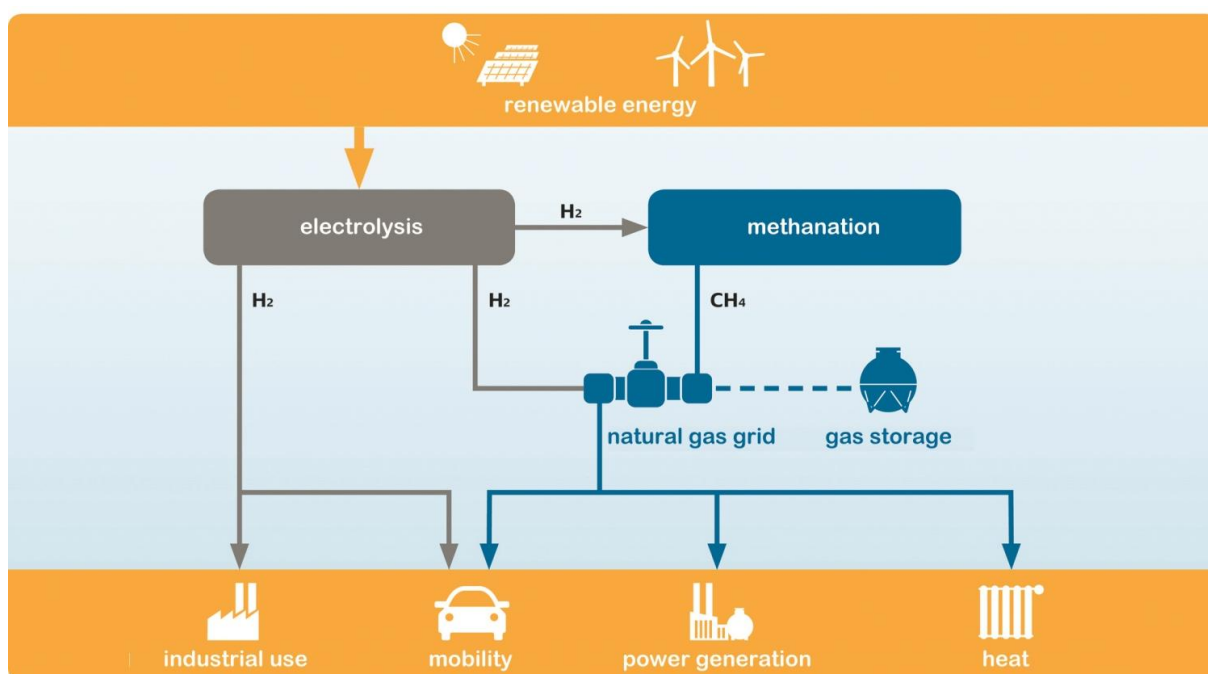
Power to Gas nebo také P2G je technologie přeměny elektrické energie na plynná paliva - vodík či metan, která je následně možné přidat do stávající infrastruktury zemního plynu bez vlivu na jeho spalovací vlastnosti. Tato metoda je využívána pro akumulaci elektrické energie z obnovitelných zdrojů, především solárních a větrných elektráren, v době jejich špičkové výroby, kdy je energie nadbytek a není pro ni jiné využití [4].

2.2.1 AKUMULACE ENERGIE

Mnoho technologií akumulace elektrické energie prochází v současné době výzkumem a testováním, baterie a setrvačníky jsou vynikající pro rychle dostupnou energii a regulaci frekvence, ale nejsou vhodné pro dlouhodobé skladování. Přecherpací vodní elektrárny a ukládání energie do stlačeného vzduchu CAES nabízejí dlouhodobější skladování, ale jsou zásadně omezeny požadavkem vyhovujících lokalit [4].

Metoda Power to Gas se zdá být elegantním řešením, které by mohlo být budoucností akumulace energie. Vyrobený vodík a metan mohou být skladovány a distribuovány skrze stávající rozvinutou infrastrukturu zemního plynu – soustavu plynovodů a zásobníků, která například v Německu dosahuje akumulační kapacity 200 000 GWh. To je kapacita dostatečná k pokrytí několikaměsíční spotřeby energie celého Německa [4].

Pro srovnání, celková akumulační kapacita německých přecherpacích vodních elektráren se pohybuje okolo 40 GWh [4].



Obr. 9 Princip technologie Power to Gas [7]

2.2.2 ÚČINNOST PŘEMĚNY ENERGIE

Systémová účinnost a náklady na technologii Power to Gas se značně liší případ od případu a jsou úzce spjaty s celkovou systémovou integrací zejména v případě CO₂ metanizace [4].

Výroba vodíku elektrolyzou dosahuje účinnosti až 80 %, za nejpriznivějších okolností se následná účinnost výroby metanu pohybuje okolo 90 % a celý proces výroby metanu tak dosahuje účinnosti okolo 70 %. Vše ovšem záleží na metodě získávání oxidu uhličitého, využívání vzniklého tepla a dalších okolnostech [4].

Proces přeměny elektřiny na plyn a následné opětovné výroby elektřiny spalováním plynu dosahuje účinnosti okolo 45 % v případě vodíku a 40 % při přeměně metanu [4]. Ovšem tady je nutno podotknout, že opětovná výroba elektřiny použitím palivového článku na vodík má účinnost sahající až k 60 % viz jeho popis dále v této práci.

2.2.3 INSTALACE

V současné době probíhá testovací provoz a veškeré využívané metody jsou prozatím ve stádiu výzkumu za cílem snížení nákladů, které se podle odborníků očekává v horizontu 10 let [4].

Pilotní projekt v České republice se nachází v pražské Řeži, kde výzkum akumulace pomocí vodíku probíhá již od roku 2009. V loňském roce proběhl testovací provoz projektu, kde se o výrobu elektřiny stará 60 fotovoltaických panelů a dlouhodobá akumulace je řešena přeměnou elektřiny na vodík a jeho následné ukládání v zásobní nádrži o kapacitě 330 kWh [4].

Česká republika a Německo, začaly od června roku 2015 spolupracovat na vývoji vodíkových technologií a palivových článků, jedná se o jednu z prvních zemí, které byla spolupráce nabídnuta [8]. Českým výzkumným institucím přinesla tato kooperace přístup k pokročilým technologiím, spolupráci s německými společnostmi a investice z německého Národního inovačního programu.

V Německu je v současné době v provozu 17 instalací technologií Power to Gas, další 3 jsou ve výstavbě a 2 momentálně plánované [4].

Společnost ITM v roce 2013 ve Frankfurtu nad Mohanem uvedla do provozu Thüga Power to Gas zařízení. To se stalo na konci roku 2013 vůbec prvním, které vpravilo elektrolyticky vyrobený vodík do německé distribuční soustavy zemního plynu. Celé zařízení, využívající PEM elektrolyzy, je ve formě kontejneru o rozměrech 2,45×6×3,3 m, o hmotnosti 10 t a je schopno vyrobit 60 m³ vodíku za hodinu. Na projektu se podílí 13 energetických společností a je finančně podporován ministerstvem zemědělství, životního prostředí a ochrany spotřebitelů Hesenska [4].



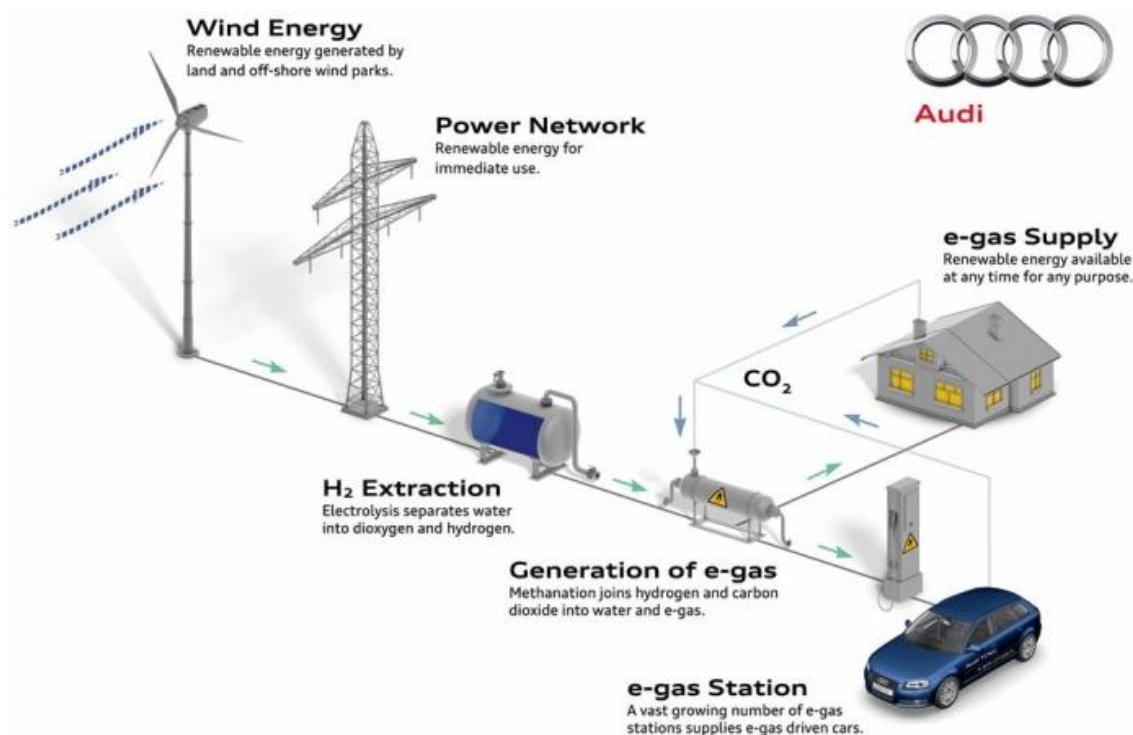
Obr. 10 Projekty Power to Gas realizované v Německu [4]

Další zkušební provoz technologie uvedl do provozu E.ON a Swissgas v srpnu 2013 na východě Německa ve Falkenhagenu. Využívá se energie z větrné elektrárny pro výrobu vodíku a jeho následné vpravování do distribuční soustavy plynu. Zařízení disponuje výkonem 2 MWe a kapacitou výroby vodíku 360 m³ za hodinu [4].



Obr. 11 Projekt P2G E.ONu ve Falkenhagenu v Německu [4]

Společnost Audi se zabývá vývojem CO₂ neutrálních paliv Audi e-fuels od roku 2009. Mimo proces výroby paliva e-diesel, který také vychází z elektrolýzy vody, Audi v továrně ve Werlte v Dolním Sasku vyrábí plynné palivo Audi e-gas, což je syntetický metan, který si mohou majitelé vozu Audi A3 Sportback g-tron tankovat za pomoci speciální palivové karty. Výrobní stanice Audi ve Werlte dosahuje výkonu 6 MW [4].



Obr. 12 Projekt výroby plyných paliv Audi [4]

3 POUŽITÍ VODÍKU V AUTOMOBILECH

Existují dvě zcela odlišné metody jak využívat energii vodíku. Tou první je spalování vodíku v pístových spalovacích motorech. Druhou je zpětná elektrolýza v palivovém článku. Ačkoli jsem fanouškem spalovacích motorů, musím uznat, že v případě vodíku jednoznačně vítězí palivový článek. Důvody jsou následující.

Z hlediska termodynamiky je sice vodík téměř ideálním palivem pro spalovací motory, zvláště pokud je vstřikován přímo, nejlépe v kapalném stavu. Takové motory mohou teoreticky dosahovat obrovských účinností a výkonů. Vodík vykazuje vlastnosti, kterých konvenční paliva zdaleka nedosahují, ale prakticky je zde potřeba řešit problémy, zvláště s tendencí vodíku předčasně vzplanout od horkých částí spalovacího prostoru a brát ohled na vznikající oxidy dusíku. Díky tomu je nutné ve vodíkových spalovacích motorech spalovat chudé směsi, což souvisí se sníženým výkonem oproti ekvivalentním benzínovým motorům. Optimalizace těchto motorů, aby se staly konkurenceschopnými, je stále předmětem výzkumu [3].

Dále tu pak hraje velkou roli účinnost pohonu, která pak samozřejmě souvisí s dojezdem a spotřebou paliva, která je u automobilů na vodík klíčová. Zážehový motor pracuje na principu Ottova cyklu. Hodnota teoretické účinnosti dosahuje 42 %, kdežto účinnost palivového článku dosahuje 60 % [2].

S použitím palivového článku navíc odpadá spousta problémů včetně mazání a údržby spalovacího motoru.

Problematicke spalovacích motorů na vodík se věnuje jiná práce (viz [3]).

3.1 FUNKCE PALIVOVÉHO ČLÁNKU

U dnešních automobilů se používá palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou (PEMFC). Jedná se o palivové články s elektrolytickou membránou a patří k nízkoteplotním zařízením. Provozní teplota se pohybuje mezi 70 a 90 °C. Anoda i katoda jsou vyrobeny z porézního grafitického papíru s povlakem platinové černi, opatřené teflonovou úpravou proti zvlhnutí. Elektrolytem je tenká polymerová membrána. Materiál membrány je polymer na bázi uhlíku a fluoru. Elektrody s membránou jsou za zvýšené teploty a tlaku spojeny v celek s tloušťkou méně než jeden milimetr [2], [9].

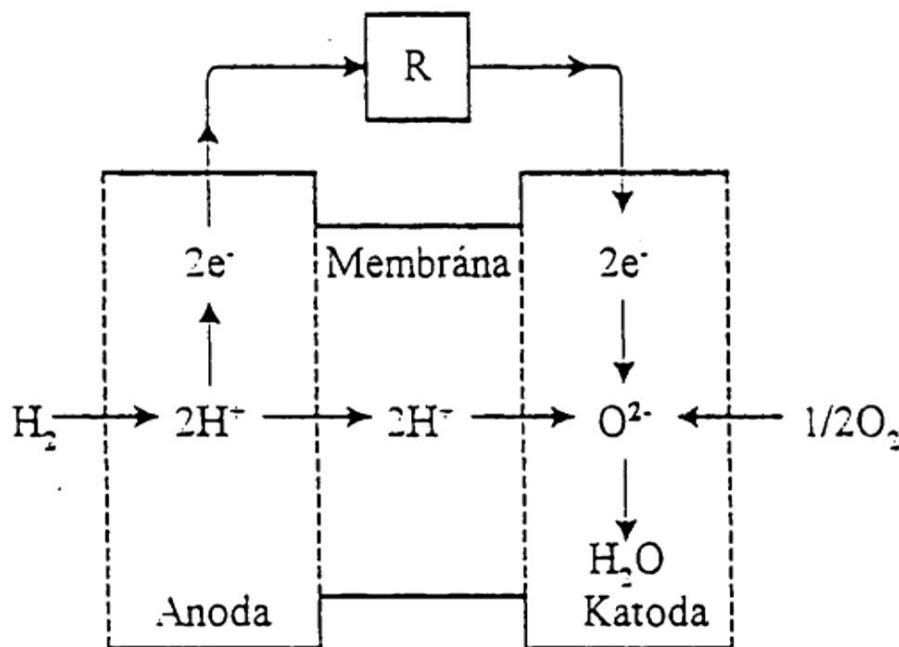


Ke katodě přivádíme okysličovadlo za vzniku vody:



Okysličovadlem může být i vzduch, neboť membráně ani samotnému procesu nevadí přítomnost oxidu uhličitého. Problémem je spíše výskyt oxidu uhelnatého v palivu, protože se váže na platinu a tak degraduje článek. Řešením může být katalytická oxidace na oxid uhličitý. Polymerní membrána pro správnou funkci vyžaduje přítomnost vody, proto se musí vlhčit [2], [9].

Palivový článek nabízí také řadu výhod. Je kompaktní, obsahuje nekorozivní elektrolyt, umožňuje rychlý start a také provoz za nižších teplot nevyvolává problémy. V porovnání s ostatními typy má nejvyšší proudovou hustotu. Účinnost dosahuje až 60 % [2], [9].



Obr. 13 Schéma palivového článku s polymerním elektrolytem [9]

3.2 AUTOMOBILY S NEJVĚTŠÍM DOJEZDEM A JEJICH VLASTNOSTI

Auta na vodíkový pohon se stále vyvíjejí a stále se snaží zvýšit svůj dojezd. Kromě většího dojezdu se automobilky snaží zaujmout také moderní výbavou a luxusním vzhledem. Mezi největší průkopníky v pokroku s vodíkovými technologiemi patří automobilka Honda a Toyota. Za zmínku stojí také Audi se svým novým vozem Audi h-tron Quattro, které má být poprvé představeno tohoto roku 2017.

3.2.1 HISTORIE AUTOMOBILŮ HONDA S PALIVOVÝMI ČLÁNKY

V roce 2002 se model Honda FCX stal prvním vozidlem s palivovými články na světě, které získalo certifikaci americké agentury EPA (Environmental Protection Agency) a organizace CARB (California Air Resources Board) [10].

Na základě těchto certifikací zahájila společnost Honda leasingový prodej vozu Honda FCX v Japonsku a USA. V roce 2003 společnost vyvinula Honda FC STACK, první svazek palivových článků, který dokáže startovat při teplotách pod bodem mrazu. Následně v roce 2005 začala Honda jako první na světě prodávat FCV na leasing individuálním zákazníkům v USA [10].

V roce 2008 byl zahájen i leasingový prodej modelu FCX Clarity – zcela nového vozu s palivovými články, který nabízí nejen zcela čistý provoz, ale také nové hodnoty a podobu,

včetně inovativního balíčku pro typ sedan a pocitu z jízdy, který daleko přesahuje běžné vozy [10].

Tento historický přehled dokazuje vůdčí pozici společnosti Honda ve vývoji FCV a shromažďování aktuálních dat prostřednictvím leasingových prodejů v Japonsku a USA, včetně aktuální zpětné vazby od individuálních uživatelů a také jízdních dat vozů [10].

3.2.2 HONDA CLARITY FUEL CELL

Následník modelu FCX Clarity – Honda Clarity Fuel Cell – je prototyp vozu pro novou generaci Honda FCV, se kterým společnost Honda dosáhla dalšího zvýšení výkonu a snížení provozních nákladů.

Pro srovnání jeho předchůdce FCX Clarity má dojezd 390 km a jeho palivový článok dosahuje hustoty výkonu 2,0 kW/l (na litr vodíku) a jeho celkový výkon je 100 kW. Krouticí moment motoru je 256 N·m. Kapacita nádrží je 171 l při tlaku 35 MPa. Váha vozu činí 1600 kg [11], [12].

U nového modelu Honda Clarity Fuel Cell je nově vyvinutý svazek palivových článků o 33 % menší než předchozí. Přitom dosahuje výkon 103 kW a hustotu výkonu až 3,1 kW/l. Váha palivového článku je 51,7 kg (114 lbs). V porovnání s předchozí verzí svazků palivových článků se celkový výkon zvýšil přibližně o 60 %. Jedná se o typ palivového článku PEMFC. Celková účinnost palivového článku přesáhla 60 % [13], [14].

Nový model Honda Clarity Fuel Cell má větší dojezd. Výrobce uvádí až 589 km. Vděčí za něj nejen vylepšenému palivovému článku, ale především lepším nádržím, které jsou schopné vodík uchovávat při tlaku až 70 MPa, což zvýšilo množství uchovatelného vodíku. Nádrže tak pojmu 5,46 kg vodíku. Nádrže jsou v automobilu dvě - jedna je větší na 117 l a druhá menší pouze na 24 l [13], [15].

Má elektrický synchronní motor o výkonu 130 kW a krouticí moment 300 N·m. Nejvyšší rychlost automobilu je 169 km/h. Pod kapotou má 1.7 kW·h lithium-ion baterii, která slouží také k ukládání rekuperované energie při brzdění nebo jízdě z kopce [12], [13], [14].

Dalším vylepšením oproti předchozímu modelu je nový vzduchový kompresor s turbodmychadlem a je podstatně tišší než vzduchové čerpadlo předchozí generace, což umožnilo snížení množství materiálů na odhlučnění o 60%, což mělo za následek úsporu hmotnosti a požadavků na balení. Kompresor je také o 40% menší než vzduchové čerpadlo, což dále prospívá cíli Hondy snížit celkovou velikost pohonné jednotky. Další zajímavostí tohoto automobilu je možnost funkce jako zdroje elektrické energie. V kombinaci s externím napájecím zařízením může toto FCV fungovat jako malá mobilní elektrárna pro výrobu elektrické energie a komunální zásobování elektřinou při katastrofách a jiných událostech [10], [15].

Hmotnost vozu je 1 875 kg [12].



Obr. 14 Honda Clarity Fuel Cell [16]



Obr. 15 Honda Clarity Fuel Cell interiér [17]

3.2.3 TOYOTA MIRAI

Toyota Mirai se může pochlubit palivovým článkem s velmi podobnými parametry jako má Honda Clarity Fuel Cell. Má stejnou hustotu výkonu 3,1 kW/l a typ palivového článku je také PEMFC. Hmotnost palivového článku je trochu vyšší, 56 kg. Výkon článku je 114 kW. [18].

V porovnání s jeho předchůdcem Toyota FCHV-adv, který měl hustotu výkonu pouze 1,4 kW/l a hmotnost palivového článku 108 kg, je to značný posun vpřed [18].

Dojezd Toyoty Mirai je 502 km. Palivové nádrže jsou dvě, přičemž jedna pojme 60 l a druhá 62,4 l vodíku a nádrže dohromady váží 87,5 kg a dokážou pojmout 5 kg vodíku. Toyota se tak chlubí údajně nejlepším poměrem hmotnosti nádrže k hmotnosti uloženého vodíku a uvádí 5,7 %. Plnicí tlak nádrží je 70 MPa. [18], [19].

Má elektrický synchronní motor o výkonu 113 kW a kroutící moment 335 N·m. Nejvyšší rychlost automobilu je 179 km/h. Pod kapotou je také 1,6 kW·h NiMH akumulátor, který slouží také k ukládání rekuperované energie při brzdění nebo jízdě z kopce [18], [20].

Toyota Mirai je dodávána s napájecím systémem s velkou kapacitou přibližně 60 kWh a maximálním příkonem 9 kW pro použití při výpadech elektřiny, například při výskytu přírodních katastrof. Kapacita napájecího zdroje se mění podle účinnosti konverze napájecího zdroje (ze stejnosměrného proudu na proud střídavý), množství zbývajících vodíku a spotřeby energie. Je-li připojen napájecí zdroj, převádí stejnosměrný proud z elektrické zásuvky CHAdeMO, který je umístěn uvnitř kufru na střídavý proud a může napájet systém typu "vehicle-to-home" nebo systém "vozidlo k zátěži". Spotřební elektronika může být připojena přímo a používána z vnitřní zásuvky (střídavých 100 V, 1 500 W) [19].

Hmotnost vozu je 1 850 kg [21].



Obr. 16 Toyota Mirai [22]



Obr. 17 Toyota Mirai interiér [23]



Obr. 18 Toyota Mirai palivový článek [24]



Obrázek 19 Toyota Mirai elektrická zásuvka CHAdeMO [25]

3.2.4 AUDI H-TRON QUATTRO CONCEPT

Audi slibuje, že vodíkový pohon zajistí sportovní vlastnosti, zejména díky tomu, že se k výkonu 110 kW krátkodobě může přidat až 100 kW z lithium-ion akumulátorů (1,8 kW/h a jejich hmotnost je 60 kg), což zajistí společně s točivým momentem 550 N·m více než dostatečnou akceleraci. Pohon obstarávají dva elektromotory, přední disponuje výkonem 90 kW, zadní pak 140 kW. Stovku má vůz zvládnout za méně než 7 sekund a jeho maximální rychlost je omezena na 200 km/h. Palivový článěk je typu PEMFC a jeho účinnost je přes 60 % [26], [27].

Vodíku vypomáhá také elektrická energie ze solárních panelů na střeše a zužitkuje se i odpadní teplo z klimatizace, obojí dohromady generuje výkon 320 W, což má přinést údajně až 1000 km jízdy ročně “zadarmo“, ale tento údaj toho moc neřekne, jelikož není známo, ke kolika najetým kilometrům za rok je vztažen [26].

Dojezd tohoto automobilu by měl být až 600 km, což by měly zajistit 3 nádrže vodíku stlačeného na 70 MPa a mělo by ho tak být uchováno až 6 kg [27].

Audi h-tron by mělo být představeno tento rok 2017 [27].



Obr. 20 Audi h-tron quattro koncept [28]

4 PŘENOSNÉ NÁDRŽE

Rád bych nyní v této kapitole uvedl svůj vlastní návrh řešení problému s nedostatkem čerpacích stanic, které by měly pokrýt území tak, aby byl vodík dostupný většině lidem.

4.1 AKTUÁLNÍ PROBLÉMY S POKRYTÍM POPTÁVKY

Hlavním problémem, který brání ve stavbě čerpacích stanic na vodík je jejich cena, která se pohybuje kolem 350 miliónů euro [29] (23 250 000 Kč) až 2 miliónů dolarů [30] (47 800 000 Kč).

Dalším problémem je neexistující infrastruktura k výrobě vodíku, která se však postupně začíná budovat a koncepce již existuje (viz kapitola 2 projekt Power to Gas). V České republice se nachází pouze jedna čerpací stanice v Neratovicích [31].

4.2 ŘEŠENÍ PROBLÉMŮ S POKRYTÍM POPTÁVKY

Možným řešením, jak dočasně vodíkové čerpací stanice nahradit, je vyrábět menší a především lehčí nádrže se stlačeným vodíkem, které by se distribucí podobaly tlakovým nádržím s propan-butanem. Takové lahve lze dnes běžně kupovat na více jak 1000 prodejních místech v České republice [32].

Každý majitel automobilu s vodíkovým pohonem by si tak mohl zakoupit naplněnou nádrž s vodíkem. Tu by pouze umístil do svého vozidla, které by na to muselo být upraveno.

Výhody takového řešení by byly následující:

1. Odstraňují výstavbu drahých tankovacích stanic.
2. Je rychle realizovatelné.
3. Jednoduchý prodej – kus za kus (možná recyklace nádrží k znovudoplnění).
4. Každý, kdo by chtěl vodíkový článek využít třeba na chatě, v přírodě, případně po živelné pohromě, může mít více tlakových nádob (nádrží) a tím značně prodloužit možnost výroby elektrické energie, tepla nebo i vody.
5. Umožní velmi rychlý rozvoj vodíkových aut, který je nyní blokován neexistující infrastrukturou na doplňování vodíku.
6. Zvýší využívání alternativních zdrojů elektrické energie (voda, vítr, slunce) a tím i využití elektrické energie na elektrolýzu H_2O a to za menší náklady, které přispějí ke snížení cen vodíku.
7. Rozšíří možnost skladování alternativních energií do vodíku.

4.3 PROBLÉM S REALIZACÍ

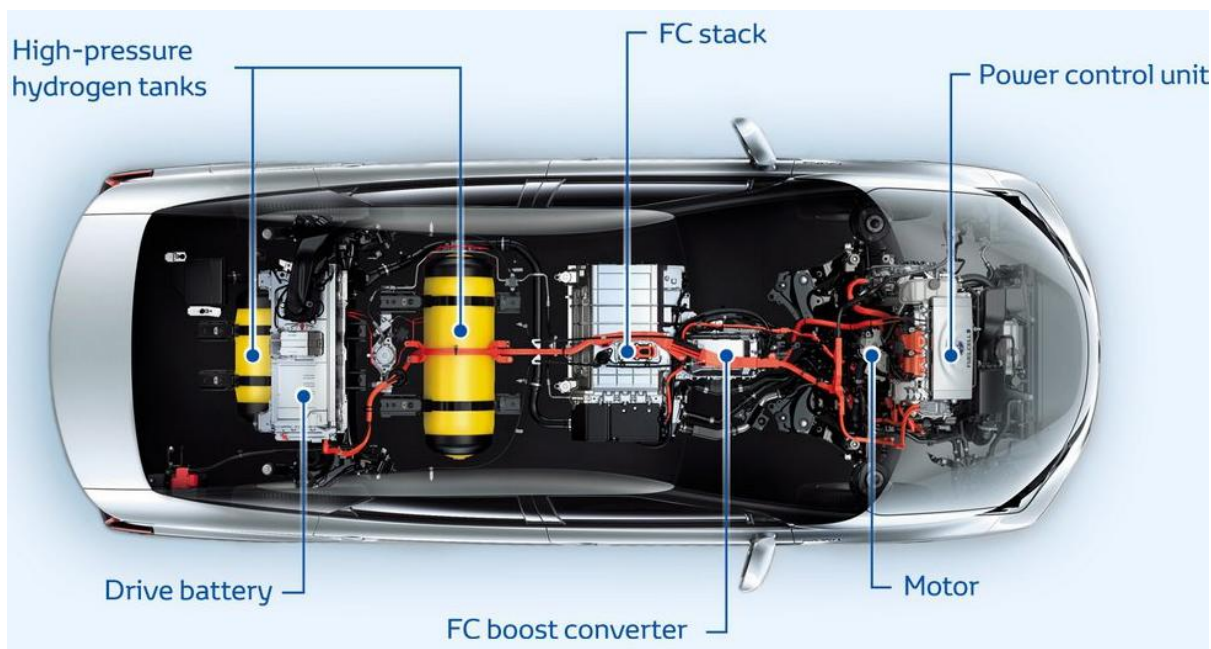
Největším problémem s realizací přenosných nádrží na vodík je velká hmotnost stěny nádoby, která je způsobená její velkou tloušťkou, která je potřebná, aby udržela tak velký tlak a zajistila požadovanou bezpečnost.

Toyota uvádí, že má nejlepší poměr váhy nádrží a vodíku v nich obsaženém a poměr činí 5,7 % váhy vodíku na váhu nádrže. Konkrétně je to 87,5 kg váha nádrže ku 5 kg vodíku [18], [19].

Běžný uživatel automobilu s vodíkovým pohonem by neměl mít problém přenosnou nádrž unést a být schopen ji do vozu umístit. Ovšem unést 87,5 kg je problém, především pokud jde o limity přenášení břemen ženami. Z § 29 nařízení vlády č. 361/2007 Sb. je zřejmé, že hygienický limit pro hmotnost ručně manipulovaného břemene přenášeného ženou při občasném zvedání a přenášení je 20 kg, při častém zvedání a přenášení 15 kg [33].

Takže přenosná nádrž by mohla mít hmotnost maximálně 20 kg podle zákona, ale z praktického hlediska by to mělo být ještě méně, aby nedocházelo ke komplikacím s přenášením, protože údaj 20 kg je jakýmsi průměrem pro běžného člověka, avšak pro slabší jedince by to mohl být problém, takže čím bude hmotnost nádrže menší, tím lépe a ideálně by se měla dostat alespoň na hranici 15 kg [33].

Nádrže jsou navíc poměrně velké. Pro představu uvádím následující obrázky, kde se jedná o Toyotu Mirai s jednou malou nádrží a s jednou velkou nádrží se stlačeným vodíkem: Obr. 21 a Obr. 22 (na obrázcích jsou nádrže se žlutou barvou).



Obr. 21 Toyota Mirai – pohled shora [34]



Obr. 22 Toyota Mirai – pohled z boku [35]

4.4 NASTÍNĚNÍ ŘEŠENÍ PROBLÉMU S REALIZACÍ

Jednoduchým řešením, jak snížit hmotnost a i velikost přenosné nádrže, je rozdělit ji na dvě menší. Pak by bylo třeba do automobilu vložit dvě nádrže. Avšak je zřejmé, že ani rozdělení na dvě nádrže zdaleka nestačí, aby bylo dosaženo požadované hmotnosti.

Je třeba se proto zamyslet nad samotným materiálem nádrže. Dnes se používají k výrobě vysokotlakých nádrží pokročilé kompozitní materiály, které patří k těm nelepším a nejpevnějším na světě. Je potom problémové hledat ještě pevnější a odolnější.

Ovšem důležitou věcí, kterou je potřeba si uvědomit, je koeficient bezpečnosti. Vysokotlaké nádrže do automobilů s vodíkovým pohonem jsou vyráběny s tak vysokým koeficientem bezpečnosti, aby i po těžké havárii automobilu, zůstaly nádrže nedotčeny. U přenosných nádrží by se mohl tento koeficient snížit a tím i zmenšit tloušťku stěny nádoby a nádrže tak odlehčit. Abychom však zajistili stejnou bezpečnost, bylo by třeba vymyslet ochrannou bezpečnostní nádobu – kryt zabudovaný přímo v automobilu, který by vysoké nároky na bezpečnost především při havárii splňoval. Jednalo by se o otevíratelný kryt, do kterého by se přenosné nádrže se stlačeným vodíkem umísťovaly.

Má představa je např. vyklápěcí část karoserie na bocích vozidla v jeho zadní části. Řidič by na příslušné výdejně nádrží se stlačeným vodíkem auto zaparkoval, odemkl nádrže zevnitř vozidla (stejně jako se odemykají kryty nádrží u běžných automobilů), kryty by pak bylo možné vyklopit, prázdné nádrže vyjmout, odevzdat je na výdejně, koupit nové, přičemž by řidič již nemusel platit plnou pořizovací cenu nádrží, ale platil by už jen za vodík v nich obsažený a naplněné nádrže by vložil do těchto ochranných vyklápěcích krytů, načež by je zavřel. Pokud by byl problém s velikostí nádrží, je možné vymyslet kryt, který by byl zabudován ve vozidle napevno, přičemž by měl pouze odklápěcí víko, takže by řidič přenosnou nádrž pouze vsunul do tohoto krytu a víko zavřel. Možností jak si s tímto problémem poradit je mnoho.

Samozřejmě je třeba vyřešit spoustu bezpečnostních záležitostí. Člověk se také může splést a nádrž vložit jiným způsobem, než jak by bylo požadováno. To se však dá jednoduše ošetřit, např. zvolením vhodného tvaru nádrže, aby zkrátka přenosná nádrž nešla do ochranného krytu

vložit jiným způsobem, než požadovaným. Dále se pak musí ověřit těsnost ventilu a jeho správná funkčnost.

Prázdné nádrže je pak třeba doplnit v plnicích stanicích, kterých by však mohlo být podstatně méně, než čerpacích stanic na vodík, jelikož je pak možné z těchto míst naplněné nádrže s vodíkem rozvézt kamkoliv, a to různými prostředky nákladní dopravy.

Plnicí stanice by musely mít certifikaci, která by musela dbát především na systémy kontroly nádrží při jejich plnění a testování vyššího tlaku, než je tlak nominální, aby bylo zaručeno, že nádrž k znovudoplnění nebyla poškozena a také kontrolu čistoty vodíku, což je důležité na udržení dlouhé životnosti palivového článku.

Inspirace by mohla být v projektu Power to Gas, který byl v této práci popsán výše.

ZÁVĚR

Ze základních charakteristik vodíku je zřejmé, že zkapalňování vodíku je velmi náročnou záležitostí. Nejen, že se při tomto procesu ztratí více energie, než u pouhého stlačování vodíku, ale navíc je tu problém s uchováváním kapalného vodíku při $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, protože není možné vyrobit nádrž bez prostupu tepla. Vlivem toho dochází k ohřívání paliva v nádrži a odpařování vodíku a tím k jeho ztrátám, pokud není nepřetržitě využíván.

Proto se jako vhodný způsob uchovávání vodíku jeví jeho stlačování. Zde však nastává problém v jeho nízké objemové energetické hustotě, takže je potřeba jej stlačit na velmi vysoké tlaky. Čím více se jej podaří stlačit, tím méně místa pak zabere. Je tu však fyzikální limit 1000 barů, který nemá smysl překračovat.

Dnes však již existují pokročilé nádrže z kompozitních materiálů, které jsou schopné vodík stlačit do takových tlaků (700 barů), že spolu s efektivnějšími palivovými články dávají slušný dojezd dnešním moderním automobilům, jejichž aktuálním vítězem je Honda Clarity Fuel Cell a má dojezd 589 km. Automobilky ve vývoji stále pokračují, takže se časem dočkáme ještě efektivnějších automobilů na vodík s většími dojezdy.

Jako pohon automobilů používající vodík jako palivo se jednoznačně hodí palivový článek, který má lepší účinnost než spalovací motor, až o cca 20 %. Další jeho obrovskou výhodou jsou nulové emise. Jediným produktem přeměny paliva je pouze vodní pára. U spalovacích motorů na vodík je problém s emisemi dusíku, které vznikají při vysokých teplotách, při jeho spalování. Motory pak musí spalovat chudší směs paliva, což sníží teplotu spalování a tím i značně omezí emise dusíku. Bohužel to však také sníží jejich účinnost.

Automobily používající vodík jako palivo do svých palivových článků by výrazně zlepšily kvalitu ovzduší ve městech. Ve spojení s výrobou vodíku z obnovitelných zdrojů by se opravdu mohlo jednat o čisté palivo s nulovými emisemi.

Výroba vodíku z obnovitelných zdrojů by mohla velmi pomoci při akumulování elektrické energie. V Německu se úporně staví mohutné baterie, které mají problém s akumulací energie vyřešit, aby nedocházelo k přetěžování elektrických sítí. Nastává však otázka, jak takové baterie recyklovat s minimálním dopadem na životní prostředí a také řešení jejich postupně se ztrácející kapacity. Na internetu i v časopisech se dá dočíst, že počty větrných elektráren se mají neustále zvyšovat a vznikají různé odvážné projekty na jejich výstavbu. Proto, bude otázka akumulace energie klíčová a vodík se nabízí jako výborná volba. Řešení nabízí projekt Power to Gas.

Tím by se vodík velmi zpřístupnil a mohl být pak používán jako palivo do automobilů.

Momentálně je největším problémem chybějící infrastruktura čerpacích stanic na vodík, přičemž v České republice je pouze jedna. Výstavba těchto stanic je finančně velmi náročná.

Proto jsem navrhl možné řešení do doby, než se podaří čerpací stanice zbudovat, kterým jsou přenosné vodíkové nádrže. Tímto také dávám podnět k výzkumu, zda by bylo možné takové nádrže požadované hmotnosti vyrobit. Rád bych se tím sám pokusil zabývat ve své budoucí diplomové práci.

POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

- [1] HIRSCHER, Michael. *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage* [online]. Weinheim: Wiley-VCH, 2010 [cit. 2017-05-14]. ISBN 978-3-527-32273-2. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527629800.ch1/summary>
- [2] BŘOUŠEK, Lukáš. *Vodík a automobil* [online]. Brno, 2015 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30294094.pdf>
- [3] HURNÍK, Jakub. *Vodík jako alternativní palivo pro spalovací motory* [online]. Brno, 2015 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30294528.pdf>
- [4] VOBORIL, David. Power to Gas – budoucnost akumulace elektřiny?. In: *OEnergetice* [online]. web: oEnergetice, 2015 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/elektrina/akumulace-energie/power-to-gas-budoucnost-akumulace-elektriny/>
- [5] VOJTÍŠKOVÁ, Kristýna. Německo vede v akumulaci, skutečný boom však teprve přijde. In: *Frank Bold advokáti* [online]. web: Frank Bold, 2016 [cit. 2017-05-10]. Dostupné z: <http://www.fbadvokati.cz/novinky/energetika/nemecko-vede-v-akumulaci-skutecny-boom-vsak-teprve-prijde>
- [6] JEFFREY, Michel. Germany sets a new solar storage record. In: *Energy Post* [online]. web: Energy Post, 2016 [cit. 2017-05-10]. Dostupné z: <http://energypost.eu/germany-sets-new-solar-storage-record/>
- [7] REINHARDT, Isabel. Power to Gas technology and applications dena Deutsche Energie Agentur. In: *Engineered* [online]. Eu: engineered, 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: https://engineered.thyssenkrupp.com/blog/wp-content/uploads/2015/04/Power-to-Gas-technology-and-applications_dena-Deutsche-Energie-Agentur.jpg
- [8] Německo a Česká republika budou spolupracovat na rozvoji vodíkových technologií a palivových článků. In: *SolarniNovinky.cz* [online]. web: SolarniNovinky.cz, 2015 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: <http://www.solarninovinky.cz/?zpravy/2015061803/nemecko-a-ceska-republika-budou-spolupracovat-na-rozvoji-vodikovych-technologiei-a-palivovych-clanku>
- [9] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě. In: *Biom* [online]. web, 2006 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/technickoeconomicka_analyza_vhodnych_alternativnich_paliv_v_doprave.pdf

- [10] Honda FCV Concept. *Honda FCV Concept* [online]. Auta Motol s.r.o., b.r. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.honda-praha.cz/novinky/honda/honda-fcv-concept>
- [11] WATANABE, Kazunori. Honda Fuel Cell Electric Vehicle Development and Introduction. In: *International Energy Agency* [online]. Web: Honda, 2014 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: https://www.iea.org/media/workshops/2014/asiahydrogenworkshop/1.7_2014626IEAPresentation_Honda.pdf
- [12] Honda Clarity. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Honda_Clarity
- [13] 2017 Honda Clarity Fuel Cell Specifications. ©2017 American Honda Motor Co., Inc.: *Honda* [online]. USA: Honda, 2016 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://news.honda.com/newsandviews/article.aspx?id=9432-en>
- [14] HALVORSON, Bengt. 2017 Honda Clarity Fuel Cell. In: *Car and Driver* [online]. © 2017 Hearst Communications, Inc., 2017 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.caranddriver.com/reviews/2017-honda-clarity-fuel-cell-first-drive-review>
- [15] 2017 Honda Clarity Fuel Cell Press Kit. *Honda European Media Newsroom* [online]. Honda Motor Europe Ltd.: COPYRIGHT © 2017 HONDA MOTOR EUROPE LTD., 2017 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://hondanews.eu/eu/en/cars/media/pressreleases/106336/2017-honda-clarity-fuel-cell>
- [16] INGRAM, Antony. Honda, GM invest \$85 million in fuel cell production. In: *Evo* [online]. 2017 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.evo.co.uk/news/18782/honda-clarity-fuel-cell-car-in-pictures#0>
- [17] 2017 Honda Clarity Fuel Cell - Interior Wallpaper. In: *Caricos* [online]. 2017 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: http://www.caricos.com/cars/h/honda/2017_honda_clarity/images/74.html
- [18] Toyota Mirai Fuel Cell Sedan Priced At \$57,500 – Specs, Videos. *InsideEVs* [online]. MOTORSPORT NETWORK, 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://insideevs.com/toyota-mirai-fuel-cell-sedan-priced-at-57500-specs-videos/>
- [19] Toyota FCV Mirai launches in LA. *Green Car Congress* [online]. BioAge Group, 2014 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.greencarcongress.com/2014/11/20141118-mirai.html>
- [20] HORČÍK, Jan. PRVNÍ DOJMY: vyzkoušeli jsme vodíkové auto Toyota Mirai. *Hybrid.cz* [online]. Czechia, 2016 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/prvni-dojmy-vyzkoušeli-jsme-vodikove-auto-toyota-mirai>

- [21] Toyota Mirai. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Toyota_Mirai#cite_note-GCCspecs-39
- [22] Toyota Mirai. In: *InsideEVs* [online]. MOTORSPORT NETWORK, 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: http://insideevs.com/wp-content/uploads/2014/11/2016_Toyota_Fuel_Cell_Vehicle_020.jpg
- [23] Toyota Mirai interior. In: *InsideEVs* [online]. MOTORSPORT NETWORK, 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: http://insideevs.com/wp-content/uploads/2014/11/2016_Toyota_Fuel_Cell_Vehicle_006.jpg
- [24] Toyota Mirai fuel cell. In: *InsideEVs* [online]. MOTORSPORT NETWORK, 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: http://insideevs.com/wp-content/uploads/2014/11/2016_Toyota_Fuel_Cell_Vehicle_009.jpg
- [25] Toyota Mirai – CHAdeMO in the trunk. In: *InsideEVs* [online]. MOTORSPORT NETWORK, 2015 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: http://insideevs.com/wp-content/uploads/2014/11/2016_Toyota_Fuel_Cell_Vehicle_008.jpg
- [26] Audi h-tron quattro concept: Q6 na vodík. *AUTO.CZ* [online]. Czechia: © 2017 Copyright CZECH NEWS CENTER a.s., 2016 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.auto.cz/audi-h-tron-quattro-concept-q6-vodik-video-92046>
- [27] Audi h-tron quattro concept. *Audi Social Web* [online]. © AUDI AG., 2016 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: http://www.audi.com/en/innovation/futuredrive/h-tron_quattro.html
- [28] Audi h-tron quattro concept. In: *Audi Social Web* [online]. © AUDI AG, 2016 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: http://www.audi.com/content/dam/gbp/Lifestyle/07/Der%20Audi%20h-tron%20quattro%20concept/h-tron_teaser.jpg
- [29] Průmysl v Německu se dohodl na výstavbě vodíkových plnicích stanic. *HYBRID.CZ* [online]. Chamanne s.r.o., 2013 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/prumysl-v-nemecku-se-dohodl-na-vystavbe-vodikovych-plnicich-stanic>
- [30] Hydrogen fuel cell cars face obstacle: few fueling stations. *Phys.org* [online]. © Phys.org, 2017 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2017-04-hydrogen-fuel-cell-cars-upslowlyon.html>
- [31] PECÁK, Radek. Přichází éra vodíkových aut? Čerpat už lze i na dálnici. *Aktuálně.cz* [online]. 1999 – 2017 © Economia, a.s., 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <https://zpravy.aktualne.cz/ekonomika/auto/prichazi-era-vodikovych-aut-cerpat-uz-lze-i-na-dalnici/r~129fc80affa411e49db2002590604f2e/>

- [32] Seznam prodejních míst. *KRALUPOL* [online]. KRALUPOL a.s., b.r. [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.kralupol.cz/pb-lahve/seznam-prodejnich-mist/>
- [33] DANDOVÁ, Eva. Přenášení břemene ženami. In: *BOZPinfo.cz* [online]. Praha: Výzkumný ústav bezpečnosti práce, 2009 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.bozpinfo.cz/prenaseni-bremene-zenami>
- [34] Toyota Mirai fuel cell vehicle view from above. In: *Boron extrication* [online]. BoronExtrication.com, 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.boronextrication.com/wp-content/uploads/sites/20/2015/10/Toyota-Mirai-fuel-cell-vehicle-cutaway.jpg>
- [35] Toyota Mirai fuel cell vehicle side view. In: *Boron extrication* [online]. BoronExtrication.com, 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://135jik1bbhst1159ri1ax2pj.wpengine.netdna-cdn.com/wp-content/uploads/sites/20/2015/10/Toyota-Mirai-fuel-cell-vehicle.jpg>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>EU</i>	Evropská unie
<i>FCV</i>	Fuel cell vehicle (automobil s palivovým článkem)
<i>USA</i>	Spojené státy americké

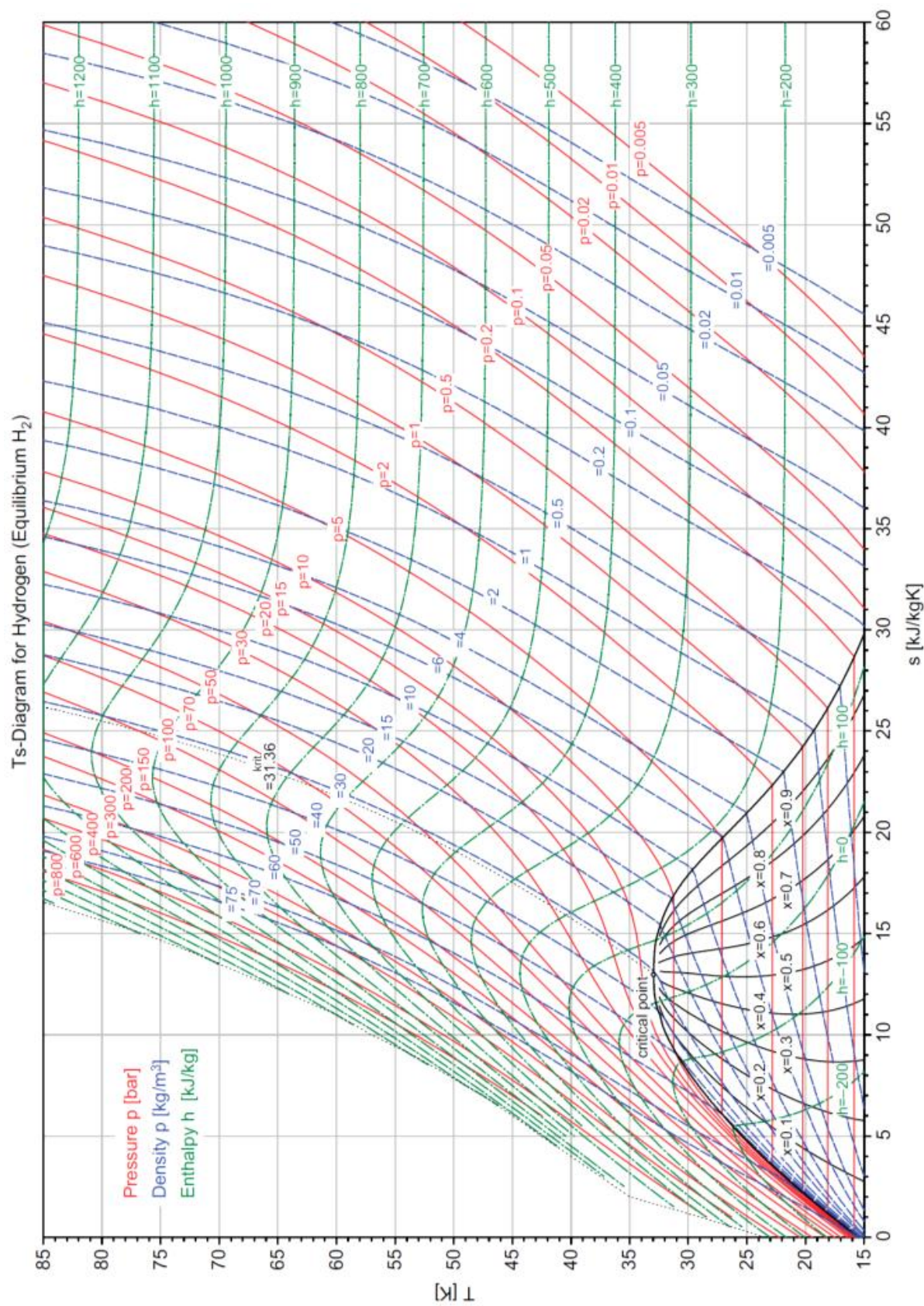
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1	Vlastnosti vodíku	I
Příloha č. 2	T-s diagram pro rovnovážný vodík pro teploty od 15 do 85 K	III
Příloha č. 3	T-s diagram pro rovnovážný vodík pro teploty od 85 do 330 K	IV

Příloha č. 1 Vlastnosti vodíku [1]

	Vlastnosti	Hodnoty a jednotky
	molární hmotnost	$2,016 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
	měrná plynová konstanta	$4124 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	(gravimetrická) výhřevnost H_u	$120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 33,33 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
při trojném bodu:	teplota	$-259,35 \text{ °C} (13,80 \text{ K})$
	tlak	$0,07 \text{ bar}$
	hustota plynu	$0,125 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	hustota kapaliny	$77 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	Teplo tání	$58,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 16,25 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
při bodu varu:	teplota varu	$-252,85 \text{ °C} (20,30 \text{ K})$
při 1,01325 baru:	výparné teplo	$445,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 123,7 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
tekutá fáze:	hustota	$70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	(objemová) výhřevnost	$8,5 \text{ MJ} \cdot \text{dm}^{-3} = 2,36 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
	měrná tepelná kapacita c_p	$9,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	měrná tepelná kapacita c_v	$5,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	tepelná vodivost	$0,099 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	dynamická viskozita	$11,9 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
	rychlost zvuku	$1089 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
plynná fáze:	hustota	$1,34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	(objemová) výhřevnost	$0,16 \text{ MJ} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,044 \text{ kWh} \cdot \text{dm}^{-3}$
	měrná tepelná kapacita c_p	$12,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	měrná tepelná kapacita c_v	$6,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	tepelná vodivost	$0,017 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	dynamická viskozita	$1,11 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
	rychlost zvuku	$355 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
při kritickém bodu:	teplota	$-239,95 \text{ °C} (33,20 \text{ K})$
	tlak	$13,1 \text{ bar}$
	hustota	$31,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
za standardních podmínek:	hustota	$0,09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
(0 °C a 1,01325 baru)	(objemová) výhřevnost	$0,01 \text{ MJ} \cdot \text{dm}^{-3} = 2,8 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{dm}^{-3}$
	měrná tepelná kapacita c_p	$14,32 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	měrná tepelná kapacita c_v	$10,17 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

	tepelná vodivost	$0,184 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	koeficient difuze	$0,64 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
	dynamická viskozita	$8,91 \cdot 10^{-6} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$
	rychlost zvuku	$1246 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
směs se vzduchem:	spodní hranice výbušnosti	4 % objemu H_2 ($\lambda = 10,1$)
	spodní hranice detonace	18 % objemu H_2 ($\lambda = 1,9$)
	stechiometrická směs	29,6 % objemu H_2 ($\lambda = 1$)
	horní hranice detonace	58,9 % objemu H_2 ($\lambda = 0,29$)
	horní hranice výbušnosti	75,6 % objemu H_2 ($\lambda = 0,13$)
	zápalná teplota	$585 \text{ }^\circ\text{C}$ (858 K)
	minimální zápalná energie	0,017 mJ
	max. laminární rychlost plamene	cca $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
	adiabatická spalovací teplota	cca $2100 \text{ }^\circ\text{C}$

Příloha č. 2 *T-s diagram pro rovnovážný vodík pro teploty od 15 do 85 K [1]*

Příloha č. 3 *T-s diagram pro rovnovážný vodík pro teploty od 85 do 330 K [1]*